

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт Физико-технический

Направление подготовки Ядерные физика и технологии 14.04.02

Кафедра Техническая физика

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Тема работы
Моделирование сорбционных процессов на твердофазных ионообменниках

УДК 544.354-128:661.183.123.2.049

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM5A	Нгуен Ань Куан		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Дорофеева Л.И.	к.ф.-м.н.		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Верховская М.В	к.ф.-экон.н		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Гоголева Т.С.	к.ф.-м.н		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ТФ	Шаманин И.В.	д.ф.-м.н, профессор		

Томск – 2017 г.

Код результата	Результат обучения
<b><i>Общекультурные компетенции</i></b>	
P1	Владение культурой мышления, способность к обобщению, анализу, восприятия информации, постановке цели и выбору путей её достижения.
P2	Способность использовать нормативные правовые документы в своей деятельности.
<b><i>Общепрофессиональные компетенции</i></b>	
P3	Способность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования.
<b><i>Профессиональные компетенции</i></b>	
P4	Способность использовать научно-техническую информацию, отечественный и зарубежный опыт по тематике исследования, современные компьютерные технологии и информационные ресурсы в своей предметной области; готовность к составлению отчета по выполненному заданию, к участию во внедрении результатов исследований и разработок
P5	Готовность к проведению физических экспериментов по заданной методике, составлению описания проводимых исследований и анализу результатов; способность использовать технические средства для измерения основных параметров объектов исследования, к подготовке данных для составления обзор, отчетов и научных публикаций.
P6	Способность использовать информационные технологии при разработке новых установок, материалов и приборов, к сбору и анализу исходных данных для проектирования приборов и установок; готовность к проведению предварительного технико-экономического обоснования проектных решений при разработке установок и приборов; готовность к разработке проектной и рабочей технической документации, оформлению законченных проектно-конструкторских работ.
P7	Готовность к монтажу, наладке, и испытанию опытных образцов приборов, установок, узлов, систем и деталей; разрабатывать способы применения ядерно-энергетических, плазменных, лазерных, сверхвысокочастотных и мощных импульсных установок, электронных, нейтронных и протонных пучков, методов экспериментальной физики в решении технических, технологических и медицинских проблем.

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
 высшего профессионального образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**



Институт ФТИ  
 Направление подготовки (специальность) Ядерные физика и технологии 14.04.02  
 Кафедра Техническая физика

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

И.В. Шаманин  
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

### ЗАДАНИЕ

**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

магистерской работы
---------------------

Студенту:

Группа	ФИО
0AM5A	Нгуен Ань Куан

Тема работы:

Моделирование обменных процессов разделения на твердофазных соединениях	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	06.06.2017
--	------------

### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<b>Исходные данные к работе</b> <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	1. Список литературы по теме исследования; 2. Методические пособия и материалы; 3. Оборудование, материалы и реактивы.
<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b> <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	1. Обзор и анализ литературных данных по отечественным и зарубежным маркам ионообменников; кинетике ионного обмена. 2. Изучение физико-химических характеристик ионообменного материала. 3. Определение кинетических, гидравлических и селективных свойств сорбентов. 4. Выводы.
<b>Перечень графического материала</b> <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	-
<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b>	
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>
Экспериментальная часть	Доцент кафедры «Техническая физика» Л.И. Дорофеева
Финансовый менеджмент,	Доцент кафедры «Менеджмент» Верховская Марина

ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Витальевна
Социальная ответственность	Ассистент кафедры «Прикладная физика» Гоголева Т.С.

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	06.02.2017
---	------------

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Дорофеева Л.И.	к.ф.-м.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM5A	Нгуен Ань Куан		

# ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
0AM5A	НГУЕН АНЬ КУАН

Институт	Физико-технический	Кафедра	Техническая физика
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	Ядерные физика и технологии / Изотопные технологии и материалы

<b>Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:</b>	
1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статистических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
<b>Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:</b>	
1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности научного исследования	Оценочная карта конкурентных технических решений
2. Формирование плана и графика разработки научного исследования	Иерархическая структура работ SWOT-анализ Календарный план-график реализации проекта
3. Составление бюджета научного исследования	Бюджет научно – технического исследования: - Расчет материальных затрат; - Основная заработная плата исполнителей темы;
4. Оценка ресурсной, финансовой, социальной, бюджетной эффективности научного исследования	Определение ресурсоэффективности проекта
<b>Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)</b>	
1. Оценочная карта конкурентных технических решений 2. Матрица SWOT 3. Иерархическая структура работ 4. Календарный план проекта 5. Линейный план-график проекта 6. Бюджет проекта 7. Определение ресурсоэффективности проекта	
<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент кафедры менеджмента	Верховская Марина Витальевна	кандидат экономических наук		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM5A	Нгуен Ань Куан		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
0AM5A	Нгуен Ань Куан

<b>Институт</b>	<b>ФТИ</b>	<b>Кафедра</b>	<b>ТФ</b>
<b>Уровень образования</b>	магистратура	<b>Направление/специальность</b>	Ядерные физика и технологии / Изотопные технологии и материалы

### Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Описание рабочего места (рабочей зоны) на предмет возникновения:	<ul style="list-style-type: none"> <li>– вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующие излучения);</li> <li>– опасных проявлений факторов производственной среды (электрической, пожарной и взрывной природы);</li> </ul>
2. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме	<ul style="list-style-type: none"> <li>– требования охраны труда при работе на ПЭВМ;</li> <li>– электробезопасность;</li> <li>– пожаровзрывобезопасность;</li> </ul>

### Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:	<ul style="list-style-type: none"> <li>– действие фактора на организм человека;</li> <li>– приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);</li> <li>– предлагаемые средства защиты (коллективные и индивидуальные).</li> </ul>
2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой произведённой среды в следующей последовательности	<ul style="list-style-type: none"> <li>– электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, средства защиты);</li> <li>– пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).</li> </ul>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

### Задание выдал консультант:

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Ассистент каф. ПФ ФТИ	Гоголева Т.С.	к.ф.-м.н		

### Задание принял к исполнению студент:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
0AM5A	Нгуен Ань Куан		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 101 стр., 11 рис., 21 табл., 20 источников.

**Ключевые слова:** ионит, сорбент, ионообменные технологии, водоочистка, очистка технологических растворов, водоподготовка, селективное извлечение

**Объектом исследования** являются характеристики ионообменных материалов, влияющие на процессы очистки технологических растворов от растворённых в них соединений.

**Цель работы** – определить влияние селективных свойств ионообменного материала, кинетических характеристик, а также метода осуществления процесса на эффективность разделения ионов щелочных и щелочноземельных элементов

В процессе выполнения работы изучались физико-химические характеристики ионообменного материала, определялись кинетические, гидравлические и селективные свойства сорбентов.

В результате исследования определены коэффициенты селективности, высота эквивалентной теоретической ступени для непрерывной и ступенчатой подачи ионита в колонну, получены параметрические модели, адекватно описывающие зависимость перепада давления через слой ионообменного материала и величины расширения ионообменного слоя от скорости потока и температуры.

Применение ионообменного материала с привитыми селективными свойствами эффективно, как для процессов сорбции и ионообменного поглощения, так и изотопного обогащения, поэтому результаты могут быть использованы в различных областях, где требуется разделение, глубокая очистка и селективное извлечение ценных компонентов из технологических растворов, а также изотопное обогащение на селективном ионообменном материале.

## Обозначения и сокращения

ВЭТС – величина эквивалентной теоретической ступени;

ДОЕ – динамическая обменная емкость;

ПДОЕ – полная динамическая обменная емкость;

ПОЕ – полная обменная ёмкость;

ПСОЕ – полная статическая обменная емкость;

РСОЕ – равновесная статическая обменная емкость;

А – анионит;

К – катионит;

$Q_{\text{и}}$  – количество поглощённых ионов;

$\tau$  – время защитного действия колонны;

$k$  – коэффициент защитного действия;

$H_{\text{раб}}$  – высота рабочего слоя;

$E_{\text{отн}}$  – относительная скорость обмена;

$k_{\text{А/В}}$  – коэффициент селективности;

$\beta_m$  – внутридиффузионный кинетический коэффициент;

$D^*$  – коэффициент продольного перемешивания;

$\gamma_c$  – доля общего количества катионов, приходящихся на раствор;

$D_m$  – коэффициент диффузии в фазе ионообменника;

$D_c$  – коэффициент диффузии в фазе раствора;

$D^*$  – коэффициент продольного перемешивания;

$\lambda$  – доля свободного объёма колонны.



## Оглавление

Введение .....	11
1. Литературный обзор.....	12
1.1 Сорбция .....	12
1.2 Ионообменники .....	14
1.2.1 Органические иониты.....	16
1.2.2 Неорганические ионообменники.....	20
1.2.3 Комплексообразующие сорбенты .....	23
1.3 Кинетика ионного обмена .....	26
1.3.1 Ионообменное равновесие .....	26
2 Определение физико-химических свойств ионообменников .....	31
2.1 Определение размера зерен и порозности слоя .....	31
2.2 Определение плотности сорбентов.....	33
2.3 Определение обменной емкости. ....	35
2.4 Расчёт селективности неорганических ионообменников.....	40
2.6 Гидравлические характеристики.....	47
3. Производственная и экологическая безопасность при разработке предложений для моделирование сорбционных процессов на твёрдофазных ионообменниках. ....	53
3.1 Анализ условий работ.....	54
3.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	54
3.3 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на ПЭВМ.....	56
3.3.1 Организационные мероприятия .....	56
3.3.2. Технические мероприятия .....	57
3.3.3 Условия безопасной работы .....	59
3.4 Радиационная безопасность .....	61
3.5 Электробезопасность .....	65
3.6 Пожарная и взрывная безопасность .....	66

4. Организационно-экономическая часть .....	69
4.1 Техничко-экономическое обоснование .....	69
4.2 Обзор рассматриваемых вопросов .....	70
4.3 Планирование НИР .....	71
4.3.1 Планирование этапов и работ по выполнению НИР.....	71
4.3.2 Определение трудоемкости выполнения НИР .....	72
4.3.3 Техническая готовность темы .....	73
4.3.4 Разработка календарного плана работ .....	74
4.4 Определение плановой себестоимости проведения НИР .....	77
4.4.1 Состав затрат, включаемых в себестоимость НИР .....	77
4.4.2 Формирование и расчёт затрат, включаемых в себестоимость ....	78
4.5 Анализ экономической эффективности научно-исследовательской работы .....	84
Список литературы .....	87
Выводы.....	89
Заключение .....	90
Приложение А .....	91

## Введение

**Актуальность темы.** Ионообменные процессы в настоящее время эффективно применяются в промышленной водоподготовке при очистке сточных вод и технологических растворов, для извлечения урана, золота и других ценных металлов, а также в технологии неорганических и органических веществ. Важным фактором является при этом способность твердофазного ионообменника существенно накапливать извлекаемый компонент с учётом его низкой концентрации в исходном растворе. При этом ионообменные процессы разделения и очистки веществ обладают высокой избирательной способностью и обеспечивают необходимую степень концентрирования.

Таким образом, проблема очистки технологических растворов, а также промышленных сточных вод от растворённых в них соединений щелочных и щелочноземельных металлов актуальна и имеет важное значение для многих отраслей промышленности. Работы, проводимые в данном направлении, основаны на изучении эффективных способов разделения, применении ионообменных материалов, отвечающих требованиям по экологической безопасности производства.

**Научная новизна** проведенных исследований по моделированию сорбционных процессов на твердофазных ионообменниках состоит в том, что определены:

- коэффициенты селективности при разделении ионов щелочных элементов на селективных ионообменниках,
- высота эквивалентной теоретической ступени для непрерывной и ступенчатой подачи ионита в колонну,
- параметрические модели, адекватно описывающие зависимость перепад давления через слой ионообменного материала и величины расширения ионообменного слоя от скорости потока и температуры.

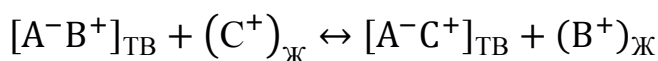
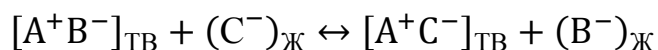
## 1. Литературный обзор

### 1.1 Сорбция

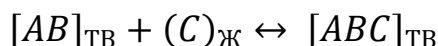
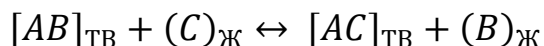
Сорбция как процесс выделения веществ твердой фазы из газа или жидкости лежит в основе многих методов разделения, в первую очередь – хроматографических. Сорбция же, как самостоятельный метод разделения, основанный на однократном равновесном распределении веществ в системах жидкость – твердое тело и газ – твердое тело, имеет относительно узкую сферу применения.

Можно выделить три основных типа взаимодействий сорбента с выделяемым веществом:

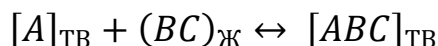
#### 1. Ионный обмен



#### 2. Донорно-акцепторное взаимодействие с образованием комплексных соединений



#### 3. Молекулярная адсорбция



Механизм молекулярной адсорбции предполагает любые виды межмолекулярных взаимодействий, не связанных с образованием химической связи между молекулами сорбата и функциональными группами сорбента.

Главными характеристиками сорбционных процессов, как и экстракционных, являются коэффициенты распределения и коэффициенты селективности. Выражение для коэффициентов распределения не зависят от того, поглощается вещество в объеме или на поверхности твердой фазы:

$$K_D = \frac{q_i^T}{(Q^T c_H)} \quad (1)$$

Здесь  $q_i^T$  - количество вещества, которое поглощено в твердой фазе;  
 $Q^T$  - количество твердой фазы;  $c_H$  - концентрация в жидкой фазе.

Учитывая эквивалентность обмена ионов на ионообменных материалах, конкретное выражение приобретает понятие о емкости сорбента по отношению к выделяемым веществам. С учётом результатов определения объема, профильтрованного через сорбент раствора сорбируемого вещества определенной концентрации до проскока ионов, можно определить величину динамической обменной емкости:

$$\text{ДОЕ} = \frac{c_i V_{\text{пр}}}{Q} \quad (2)$$

Здесь  $V_{\text{пр}}$  – объем фильтрата до проскока  $i$ -го вещества.

ДОЕ – это условная характеристика, отражающая совокупность ионообменных и кинетических свойств сорбентов в определенных условиях постановки эксперимента. Тем не менее, если эти условия строго регламентировать, сравнение твердофазных ионообменников относительно их кинетических свойств проводится на качественном уровне на основе величин ДОЕ и ПОЕ. Чем ближе они совпадают и чем медленнее возрастает разность их значений с увеличением скорости фильтрации, тем лучше кинетические характеристики сорбента.

С появлением селективных сорбентов, механизм сорбции которых основан на образовании комплексных соединений сорбируемыми ионами с функциональными группами сорбента, понятие ПОЕ приобрело новый смысловой оттенок. Сорбент в данном случае выступает в роли полимерного лиганда. Поэтому количество сорбируемого вещества будет зависеть от координационного числа центрального атома в комплексе и стерических факторов, зависящих от структуры комплекса, структуры и конформационных особенностей полимера. Учесть априорно влияние последних, если не невозможно, то весьма затруднительно.

Систематизация разнообразных сорбционных материалов является сложной задачей. Разделение на природные и синтетические не несет какой – либо полезной информации о механизме сорбционных процессов. К тому же природные сорбенты в настоящее время находят ограниченное применение в аналитических целях. Наличие однотипной матрицы допускает многообразие функциональных групп и, наоборот, одни и те же функциональные группы могут прививаться к различным матрицам. Существуют все возможные сочетания неорганических и органических матриц и функциональных групп. Поэтому разделение сорбентов на органические и неорганические в общем случае слишком условно. Такое разделение приобретает смысл при сравнительном рассмотрении сорбентов с одинаковым преимущественным типом взаимодействия с сорбатом, например, органических и неорганических ионообменников.

## **1.2 Ионообменники**

Явление ионного обмена открыто в середине прошлого века при изучении процессов, происходящих в почвах. Выявлены и носители ионообменных свойств почв. Ими оказались глинистая фракция, состоящая из алюмосиликатов – первых представителей ныне весьма широкого класса неорганических ионообменников. В течение почти столетия имело место только отдельные попытки использовать обнаруженное явление для целей

разделения веществ. Так, в начале нашего века проведены опыты по умягчению воды с помощью глауконита – одного из природных ионообменных материалов, встречающегося в месторождениях фосфоритов. К этому же периоду относится и первое использование для той же цели искусственных цеолитов. В начале тридцатых годов ионообменные свойства обнаружены у органического ионообменника – сульфитной неотбеленной целлюлозы. Однако широкое применение ионообменных методов разделение начинается с 40-50-х годов после того, как синтезированы высокомолекулярные органические соединения, проявляющие катионо- и

анионообменные свойства, названные ионообменными смолами или ионитами. Перечень синтезированных ионитов разного назначения превышает к настоящему времени несколько сотен марок. На некоторое время иониты практически полностью погасили интерес к неорганическим ионообменникам. В 60-79-е годы наметился новый всплеск интереса к неорганическим сорбентам. Центр тяжести при этом переместился с использования природных ионообменных материалов к синтезу и применению искусственных неорганических ионообменных сорбентов. В 80-е годы неорганические сорбенты оттесняются селективными органическими сорбентами.

Применение ионообменных смол позволило решить целый ряд задач, важнейшими из которых являлись – глубокая очистка воды для тепловой и атомной энергетики, получение и переработка ядерного топлива, очистка промышленных сточных вод. В химическом анализе нашел широкое распространение метод ионообменной хроматографии. Но постепенно начали проявляться и слабые стороны органических ионообменников: недостаточная термическая и радиационная стойкость, невысокая селективность и механическая прочность. Перестали удовлетворять и кинетические свойства ионитов. Отсюда истоки постоянно продолжающихся работ в области синтеза новых сорбентов: комплекситов, способных к донорно-акцепторному взаимодействию и соответственно проявляющих большую селективность к определенным элементам, ионообменников, отличающихся структурными характеристиками. Создание макропористых ионитов в дополнение к обычным ионообменным смолам гелевой структуры позволило осуществить ионообменное разделение макромолекул. Поверхностно-пористые сорбенты существенно превзошли свои объемно-пористые аналоги по скорости установления сорбционных равновесий.

Одним из следствий поиска альтернативных решений явилось и возрождение интереса к неорганическим ионообменным материалам. В значительной степени этот интерес подогревался проблемами атомной

энергетики, требовавшей радиационно- и термостойких сорбентов. Каких-либо ярких результатов неорганические сорбенты в этом направлении пока не дали.

### 1.2.1 Органические иониты

Иониты подразделяются на аниониты, катиониты и амфотерные иониты в зависимости от знака заряда сорбируемых ионов. Кислотные функциональные группы определяют способность ионитов к катионному обмену. Сульфогруппы  $\text{SO}_3\text{H}$  придают ионитам свойства сильных полимерных кислот, способных к реакциям замещения протона даже в сильноокислых растворах. Фосфорсодержащие катиониты  $\text{R} - \text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ , тиофосфорнокислые катиониты  $\text{R} - \text{PS}(\text{OH})_2$  представляют класс среднекислотных катионитов. Слабокислотные катиониты содержат карбоксильные или фенольные группы. Аналогично, в зависимости от основности функциональных групп, подразделяют и аниониты. Сильноосновные аниониты содержат в качестве функциональных групп четвертичные аммониевые основания и, реже, четвертичные фосфониевые или третичные сульфониевые. Для среднеосновных анионитов характерно наличие третичных аминогрупп. Слабоосновные аниониты содержат амино-, имино- или пиридиниевые группы. Для анионитов характерна полифункциональность, то есть одновременное наличие нескольких типов функциональных групп с различной основностью.

Диапазон  $\text{pH}$  растворов, в котором твердофазные иониты могут проявлять ионообменные свойства, зависит от типа функциональных групп ионообменника. Сильнокислотные катиониты и сильноосновные аниониты практически не имеют ограничений по кислотности или щелочности растворов. Слабокислотные катиониты и слабоосновные аниониты функционируют только в нейтральных и соответственно в щелочных и в кислых растворах. Среднекислотные катиониты и среднеосновные аниониты дополнительно охватывают соответствующие диапазоны слабокислых и



слабощелочных растворов. Слабокислотные катиониты и слабоосновные аниониты помимо

ионообменного механизма сорбции проявляют способность к донорно-акцепторному взаимодействию с сорбируемым веществом. В последнем случае будет стираться граница между ионитами и комплексами.

Характер взаимодействия и прочность сорбции определяют функциональные группы твердофазных ионообменников, а структура полимерной матрицы влияет на кинетические характеристики ионообменного процесса. Полимерной основой наиболее распространенных типов сильнокислотных катионитов и сильноосновных анионитов является сополимер стирола и дивинилбензола, где дивинилбензол играет роль сшивки цепей линейного стирола. Относительное содержание дивинилбензола является одной из важнейших характеристик ионитов. Выбор оптимальной степени сшивки полимерной матрицы определяется двумя факторами. Увеличение содержания дивинилбензола приводит к снижению набухаемости и соответственно к уменьшению колебаний объема сорбента при изменении состава растворов, что является положительным фактором. С другой стороны, жесткость каркаса ионита вызывает уменьшение коэффициентов диффузии и, как следствие, снижение скорости установления ионообменного равновесия. При решении большинства задач, связанных с разделением неорганических веществ, можно считать оптимальным значение сшивки, равное 8%. Если разделение проводят в условиях незначительных изменений состава растворов, оправдано использование менее жестко сшитых ионитов.

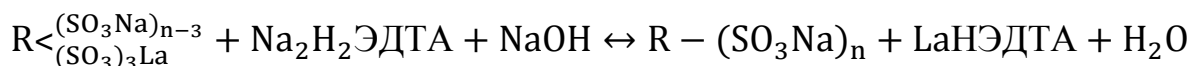
Так называемая гелевая структура ионитов на основе сшитой полимерной матрицы делает их непроницаемыми для макромолекул диссоциирующих органических веществ, таких, как аминокислоты. В данном случае ионообменная сорбция возможна только поверхностным слоем ионитов. Возможность объемной ионообменной сорбции макромолекул появляется в результате придания матрице пористой структуры. Последнее

достигается введением в процессе синтеза специальных порообразователей – алифатических углеводов. Изменением условий синтеза удается получить иониты, различающиеся размером пор и общей пористостью. Создание ионитов на основе макропористых сополимеров стирола и дивинилбензола существенно расширило границы применимости ионообменных методов разделения, в то же время не вытесняя иониты обычной гелевой структуры, вследствие присущей им более высокой обменной емкости и более низкой стоимости.

Только в самых простых случаях, в качестве механизма с помощью которого происходит взаимодействие разделяемых веществ с ионообменниками в процессах сорбции – десорбции, рассматривают ионообменную реакцию. Разделяют по механизму ионного обмена анионы сильных минеральных кислот на анионитах и щелочные металлы на катионитах. Прочность сорбции и вытесняющая способность в этом случае обычно определяются размерами ионных радиусов гидратированных ионов. Ряд прочности сорбции щелочных металлов на сульфокатионитах:  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  ; однозарядных анионов минеральных кислот на сильноосновных анионитах:  $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$  . С увеличением жесткости полимерного каркаса этот порядок может несколько нарушаться. За счет образования ионной связи избирательность сорбции невысока. Приемлемые значения коэффициентов разделения достигаются только в хроматографических условиях. Причем они могут происходить как в водном растворе, так и в фазе ионита. Рассмотрим несколько примеров.

Различия ионных радиусов редкоземельных и актиноидных элементов настолько малы, что практически бесполезно пытаться добиться их разделения на катионитах по реакциям ионного обмена при замещении, например, ионами водорода. Если же десорбцию проводить за счет связывания ионов редкоземельных или актиноидных элементов в нейтральные или анионные комплексы каким-либо органическим

комплексобразователем, коэффициенты разделения оказываются выше, чем в случае ионообменного вытеснения щелочных металлов. Взяв в качестве комплексобразователя динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, происходящие процессы схематично можно представить следующим образом:



Участие ионов  $Na^+$  формально можно рассматривать как реакцию ионного обмена, но только формально. Десорбция лантана из катионита происходит при концентрации комплексона 0,05-0,1 моль/л. Попытки вытеснить лантан раствором, например, хлорида натрия соответствующей концентрации видимого эффекта не дадут. Таким образом, основной реакцией, определяющей характер процесса десорбции, является образование этилендиаминацетатных комплексов редкоземельных элементов. При этом значение коэффициента селективности определяется различием констант устойчивости этих комплексов.

В качестве противоионов в фазе анионита могут выступать различные органические лиганды: цитраты, этилендиаминтетраацетаты и т.п. Таким образом, открывается возможность почти неограниченного модифицирования анионитов с приданием им селективных свойств по отношению к определенным элементам.

Основная область применения ионообменных смол в химическом анализе – ионообменная хроматография. Важное значение имеет процесс ионообменной деионизации воды на колонках со смешанным слоем сильнокислотного катионита и сильноосновного анионита, являющийся основным способом получения воды высокой чистоты в лабораторной практике. Используют иониты при изучении форм существования химических элементов в растворах и природных водах. В последнем случае необходимо принимать во внимание, что в процессе сорбции всегда происходит сдвиг равновесия реакции комплексобразования в сторону

сорбируемой ионной формы. В результате при одинаковом составе раствора может наблюдаться сорбция одного и того же компонента в катионной и анионной формах соответственно катионитом и анионитом. Поэтому судить о формах существования элементов в растворах по данным ионообменной сорбции возможно только в случае замедленности их взаимных превращений.

### 1.2.2 Неорганические ионообменники

Ионообменные свойства проявляют многие малорастворимые неорганические соединения природного и синтетического происхождения: оксиды, гидроксиды, соли минеральных кислот, кислородсодержащие кислоты (молибденовая, вольфрамовая, сурьмяная), гетерополиокислоты и их соли, алюмосиликаты, сульфиды, цианоферраты. Выделяют четыре основных типа неорганических ионообменников: оксигидратные, сульфидные, цианоферратные и сорбенты на основе гетерополяных солей. К этому перечню можно добавить металлосорбенты.

подавляющее большинство минеральных и синтетических ионообменников относят к первому типу. Оксигидратные сорбенты соответствующей общей формуле  $(\text{HO})_x\text{M}_y\text{Э}_z\text{O}_{p-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где М и Э – элементы 3-6 групп Периодической системы. При значениях z, начиная от нуля, этой формуле соответствует простые и смешанные оксиды, гидроксиды, кислородсодержащие кислоты и гетерополиокислоты и их соли. Для оксигидратных сорбентов возможны различные механизмы сорбции, включая разные виды межмолекулярных взаимодействий молекул сорбата с поверхностными группами сорбента. Как ионообменники они чаще всего проявляют способность к обмену ионов водорода на ионы металлы. Менее характерна для них анионообменная функция с замещением  $\text{OH}^-$  ионов на анионы минеральных кислот или ацидокомплексы. Из ионообменников этого типа с точки зрения практической значимости в химическом анализе можно выделить фосфоромолибдат аммония, сурьмяную и сурьмяно-кремниевые

кислоты, гидратированные диоксиды циркония, титана и олова. Для фосфоромолибдата аммония характерна высокая селективность к ионам тяжелых щелочных металлов рубидия и цезия по отношению к подавляющему большинству других элементов Периодической системы при условии обратимости сорбции. Сурьмянокислотные сорбенты в зависимости от условий синтеза могут проявлять селективность к катионам с различной величиной заряда. Гидратированные диоксиды циркония, титана и олова интересны своими анионообменными свойствами, позволившими проводить выделение ацидокомплексов платиновых металлов.

Сульфидные сорбенты, определяемые общей формулой  $M_xE_yS_z$ , представляют индивидуальные или смешанные сульфиды. Экспериментально доказано, что на поверхности сульфидов наблюдается повышенная концентрация  $H_2S$  и ионов  $HS^-$ . Поэтому сульфидные сорбенты могут проявлять обменные свойства аналогично оксигидратным сорбентам, но более вероятной является сорбция с замещением  $M$  или  $E$  на ионы других халькофильных элементов. Сульфидные сорбенты проявляют избирательность к d-элементам, способным образовывать малорастворимые сульфиды. Практически могут применяться только как коллекторы при концентрировании.

Цианоферратные сорбенты  $M\bar{E}_y[Fe(CN)_6]_z$ , где, как правило,  $M$  - однозарядный ион, а  $\bar{E}$  - двухзарядный, проявляют обменные свойства за счет способности к замещению однозарядного иона  $M$ . Наиболее широкое применение из сорбентов данного класса находит смешанный цианоферрат калия и кобальта, проявляющий исключительную селективность и ионам цезия, позволяющий проводить его концентрирование из морской воды. Возможности аналитического применения ограничены из-за необратимости сорбции.

Сорбенты на основе гетерополярных солей  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{LaF}_3$  способны к обмену ионов металлов и удерживанию ионов в дефектах структуры кристаллов.

В рассмотренных выше случаях неорганические ионообменники проявляют селективность при сорбции катионных форм элементов. В качестве примера можно рассматривать сорбенты на основе металлического серебра и висмута, проявляющие высокую селективность к галогенид-ионам. Сорбция происходит по механизму анионного обмена с замещением адсорбированных на поверхности металла  $\text{OH}^-$  - ионов на галогенид – ионы.

При переходе к практическому применению неорганических ионообменников в сорбционных процессах определенные трудности возникают при получении их в виде равномерно гранулированного продукта. Лишь немногие из неорганических соединений, проявляющих сорбционные свойства, могут быть получены в виде однородных кристаллов. К тому же этот путь не является оптимальным решением проблемы так как любая правильная кристаллическая структура приводит к минимизации поверхности вещества и соответственно к снижению обменной емкости и коэффициентов диффузии. Поэтому для приготовления гранулированных неорганических сорбентов обычно пользуются разнообразными техническими приемами: высушиванием с последующим измельчением, прессованием, формованием с твердеющими связующими веществами, осаждением на пористых материалах и т.п. Из этих приемов к универсальным можно отнести только два последних.

Несмотря на многообразие способов гранулирования неорганических сорбентов, ни один из них полностью не исключает загрязнение контактирующего раствора продуктами растворения или механического истирания сорбентов, что всегда необходимо учитывать при их использовании для концентрирования микропримесей. Дополнительные ограничения вносит проявляющаяся во многих случаях замедленность кинетики десорбции. Эта особенность не исключает применения

неорганических сорбентов в процессах разделения, когда не требуется десорбции выделяемого вещества или регенерации сорбента. Например, в практике радиохимического анализа для определения содержания одного из биологических опасных радионуклидов -  $^{137}\text{Cs}$  достаточно добиться его количественного выделения, так как сам сорбент с выделенным радионуклидом может служить источником  $\gamma$  – спектрометрическим определении. В химической технологии неорганические ионообменники наиболее эффективны в процессах очистки сточных вод от токсичных примесей. Здесь из-за экономических соображений наибольший интерес представляют сорбенты природного происхождения, так как чаще всего речь идет об их безрегенерационном использовании.

### **1.2.3 Комплексообразующие сорбенты**

Четкая граница между органическими ионообменниками и комплексообразующими сорбентами отсутствует. Проявление способности к донорно-акцепторным взаимодействиям начинается со среднекислотных и среднеосновных ионообменников. Даже функциональные группы сильноосновных анионитов могут образовывать координационные связи сорбирующими ацидокомплексами, что проявляется, например, в частичной необратимости сорбции ими платиновых металлов. Способность к комплексообразованию усиливается при переходе к слабокислотным, слабоосновным и особенно полифункциональным ионитам с различными сочетаниям кислотных и основных групп. Такие иониты имеют формальные признаки хелатообразующих соединений: наличие кислотных и основных групп. Но вероятность образования хелатных циклов зависит ещё и от стерических факторов, определяемых пространственным расположением функциональных групп. Собственно хелатообразующие сорбенты синтезируют прививкой к полимерной матрице органических радикалов, изначально содержащих хелатные группы. К настоящему времени получены сорбенты, повторяющие комплексообразующие свойства всех основных

типов хелатообразующих экстрагентов. Последним шагом в создании комплексообразующих сорбентов для ионов щелочных и щелочноземельных металлов явилась прививка в качестве функциональных групп краун-эфиров.

Наряду с традиционными для органических ионитов полимерными матрицами, в качестве основы комплекситов широко используют силикагели, обеспечивающие постоянство геометрических размеров гранул сорбента. С целью улучшения кинетики сорбционных процессов созданы волокнистые сорбционные материалы. Волокнистая структура в отличие от сферических гранул позволяет минимизировать диаметр волокна без ухудшения гидродинамической проницаемости слоя сорбента. Тем самым удается уменьшить влияние диффузии в фазе сорбента на скорость установления сорбционных равновесий. Появление таких сорбентов стимулировано в основном техническими и экономическими соображениями химической технологии, но нельзя исключить перспективы их применения в анализе. Например, волокна с привитыми сульфидными группами рассматриваются в качестве коллективного коллектора для платиновых металлов. Их можно с успехом использовать для концентрирования примесей из природных вод непосредственно на месте пробоотбора.

Комплексообразующие сорбенты в донорно-акцепторных взаимодействиях с ионами сорбата выступают в роли полимерных лигандов и с точностью до влияния стерических факторов повторяют комплексообразующие свойства соответствующих мономеров. Но поскольку структура и гибкость полимерной матрицы, длина и конфигурация цепи, на которой прививается функциональная группа, оказывают существенное влияние на комплексообразующие свойства сорбентов, можно говорить только об аналогии на качественном уровне. Такая аналогия в первую очередь прослеживается во влиянии природы донорных атомов функциональных групп. Халькофильные  $d$  – элементы проявляют наибольшее сродство к атомам серы. По прочности связи с атомами кислорода и азота ионы металлов делят на группы:



образующие более прочные связи с азотом, чем с кислородом, Cu(1), Ag(1), Au(1), Cu(2), Cd(2), Ni(2), V(3), Co(3);

образующие более прочные связи с кислородом, чем с азотом, Mg (2), Ca (2), Sr (2), Co (2), Ga (3), In (3), Fe (3), Ti (4), Si (4), Ge (4), Sn (4), V (5), Nb (5), Ta (5),

В свою очередь, донорные свойства атомов, ответственных за образование координационной связи с ионами металлов, зависят от состава и структуры функциональных групп. Этим объясняется появление множества сорбентов с одинаковыми донорными атомами, отличающихся типом функциональных групп. Селективность сорбции на комплексах в значительной степени зависит и от того, моно- или полифункционален сорбент, одинакова ли природа донорных атомов в полидентатных ионитах. Прочность полимерного комплекса растет при переходе от монодентатного сорбента к полидентатному, если взаимное расположение функциональных групп способствует образованию нескольких координационных связей. Проблемы координационной химии комплексообразующих сорбентов нашли достаточно полное отражение в литературе.

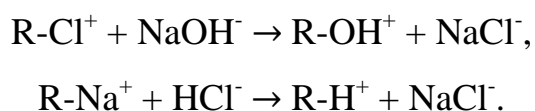
Учитывая, что в случае комплексов существенные различия в прочности сорбции реализуются за счет реакций комплексообразования с функциональными группами сорбента, основным приемом регулирования условий сорбции и десорбции является изменением pH раствора. Иногда для повышения коэффициентов селективности используют прием введения, а раствор комплексообразователей с противоположно направленным изменением прочности комплексов разделяемых веществ по сравнению с изменением прочности их комплексов с функциональными группами сорбента. Но подобное явление встречается сравнительно редко, и использование растворов комплексообразователей при разделении на комплексах, в отличие от разделения на обычных ионитах, является скорее исключением, чем правилом.

### 1.3 Кинетика ионного обмена

Вода при контакте с ионитом проникает в поры ионообменной структуры, что вызывает диссоциацию ионогенных групп. Вследствие этого ионит превращается в электролит, где ионы одинакового знака заряда неподвижно закреплены в матрице каркаса (фиксированные ионы), противоионы (ионы другого вида) в свою очередь подвижны и способны к обмену с ионами внешнего раствора. Раствор внутри зерна ионита более концентрирован ( $5 \div 10$  М), чем внешний, значение диэлектрической постоянной здесь значительно меньше. Причиной этого явления становится изменение концентрации воды в сторону уменьшения, а также затруднениями для ориентации в электростатическом поле из-за жёсткого каркаса структуры ионообменника.

#### 1.3.1 Ионообменное равновесие

Процесс ионного обмена сопровождается ионообменным равновесием, которое можно записать для отрицательно заряженных анионов ( $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$ ) и положительно заряженных катионов ( $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$ ) в виде следующих уравнений:



Обмен происходит в строго эквивалентных количествах на фоне необменного поглощения неэлектролита и растворителя и без учёта необменно сорбируемого электролита

Ионообменное равновесие можно описать с помощью термодинамического подхода. Такая система как правило включает в себя: растворённое вещество, растворитель и «соль» ионита (резинат). Перечисленные величины определить независимо друг от друга на опытной основе сложно, а при теоретических расчётах появляются дополнительные допущения.

Рассматривая физические принципы, лежащие в основе состояния равновесия, необходимо отметить, что известные теории основаны на дополнительных предположениях с применением моделей:

Модель «эластичной матрицы» (Грегора), «заряженной губки» (молекулярная модель Райса и Гарриса), «решеточная модель», модель Доннана. Литературные источники по данной области начинаются с классических работ Бойда и Гельфериха.

### 1.3.2. Скорость ионного обмена

При сорбции величина рН будет зависеть от отношения скоростей стадий процесса. Таким образом, кинетика ионообменного процесса является важной величиной, определяющей весь процесс в целом. На сегодняшний день, ионообменная кинетика в теории разработана всего лишь для простого типа систем.

Как правило, ионный обмен связан с распределением обменивающихся противоионов А и В при диффузии, однако процесс не учитывает протекающую химическую реакцию. Наиболее просто описать кинетику ионообменного процесса полуэмпирически, когда само кинетическое уравнение постулируется, а такие величины, как скорость диффузии и коэффициент массопереноса, определяются экспериментально. Часто скорость ионообменного процесса рассматривается аналогично обратимой химической реакции II-го порядка

$$\frac{dC_A}{dt} = k \cdot \overline{C}_A \cdot C_B - T_B^A \cdot \overline{C}_B \cdot C_A$$

$C_B$  и  $C_A$  – концентрация ионов  $B^+$  и  $A^+$  в жидкой фазе.

$\overline{C}_B$  и  $\overline{C}_A$  – концентрация ионов  $B^+$  и  $A^+$  в фазе ионита

$T_B^A$  – коэффициент селективности;

$k$  – коэффициент массопереноса, учитывающий массопереноса в пленке вокруг зерно ионита, а также внутри зерна (в геле) через диффузионные сопротивления обеих фаз:

$$\frac{1}{\bar{D}} = \frac{1}{D_{\text{гель}}} + \frac{1}{D_{\text{пленка}}}$$

Бойдом и сотрудниками впервые было установлено: в превалирующем количестве случаев скорость ионообменного процесса можно определить или скоростью диффузии в зерне ионита (гелевой кинетикой) или скоростью диффузии в пленке (пленочной кинетикой).

Теоретически величина лимитирующей стадии, характеризующая завершённость процесса определяется как:

$$B = \frac{\bar{C} \cdot \bar{D} \cdot \delta}{C \cdot D \cdot r_0 (5 + 2 \cdot T_B^A)}$$

где  $D$  и  $\bar{D}$  – коэффициенты диффузии в растворе и в ионите,

$C$  и  $\bar{C}$  – текущие концентрации ионов в жидкой и твердой фазах;

$\delta$  – толщина пленки;

$r_0$  – радиус зерна ионита.

Если  $B \ll 1$  – кинетика гелевая, а если  $B \gg 1$  – пленочная.

Необходимо заметить, что ионный обмен, как процесс протекающий в смешанном режиме, представляет собой более сложный случай и существующие концепции для аддитивности диффузионных сопротивлений могут описать лишь в грубом приближении реальный процесс. Иногда реакция протекает медленно, а, следовательно, является лимитирующей в целом процесс ионного обмена стадией. Как например, реакции между противоионами и фиксированными хелатирующими группами сорбента.

Экспериментально лимитирующую стадию ионного обмена можно определить, используя метод прерывания Гельфериха, или изучая влияние гранулометрического состава твердофазного ионита на скорость процесса, а также интенсивность перемешивания. Константа скорости ионообменного процесса, контролируемого гелевой диффузией, обратно пропорциональна квадрату радиуса зерна ионита и не будет зависеть от скорости

перемешивания в целом, однако при пленочной кинетике эта зависимость будет иметь место и радиус зерна будет входить в уравнение скорости ионообменного процесса в степени 1.

Учитывая, что пленочно-диффузионный характер сорбции однозарядных ионов из разбавленных растворов характерен для слабосшитых набухающих ионитов. Гелево-диффузионный характер сорбции, часто, можно наблюдать при поглощении гидратированных многозарядных ионов в ионитах со значительной степенью сшитости.

Например, сорбция ионов цинка, железа (III) и меди на катионите КУ-2-8 из 0,05 мольных растворов определяется диффузией в геле. Однако, для катионообменного выщелачивания (растворения) малорастворимых, содержащих металл, соединений, в случае если сама концентрация металла в жидкой фазе порядка  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  моль/л, возможен переход из области гелевой кинетики в смешанную, а иногда пленочную.

Рассмотрим существующие теории пленочной диффузии:

I – Адамсона (применяется в случае равенства коэффициентов диффузии обменивающихся ионов),

II – Шлегля-Гельфериха (предложена для учёта влияния электрического поля фиксированных ионов сорбента),

III –Бойда (характеризует изотопный обмен).

В соответствии со II-ой теорией, разность потенциалов между поверхностью зерна ионита и внешним раствором и является движущей силой диффузии и возникает при взаимной диффузии противоионов. Действие этой силы затрагивает ко-ионы, которые втягиваются из раствора в пленку, а "быстрые" противоионы, которые находились в растворе, вытесняются из пленки. Однако, необходимо отметить, что существуют ограничения для данной теории: теория справедлива в случае обмена, не осложненного селективностью, а именно ионов равного заряда.

В итоге понятно, что диффузия ионов в ионите и вблизи зерна является на сегодняшний день вопросом проблематичным и окончательно не

решенным, а при необходимости учета гидратируемости ионов, диффузии ко-ионов, а также сорбции растворителя и прочих факторов, процесс усложняется.

Достаточно полные методы описания ионообменной кинетики базируются на теории термодинамики необратимых процессов, а именно на теории Стефана-Максвелла, когда потоки заряженных частиц или веществ, тепла и прочие связаны с движущими силами на основе феноменологических подходов и уравнений.

## 2 Определение физико-химических свойств ионообменников

### 2.1 Определение размера зерен и порозности слоя

Порозностью слоя зернистого материала называется безразмерная величина, равная отношению объема пространства между зернами к объему слоя зернистого материала.

Зерна многих материалов (сорбентов, активированных углей) обладают внутренней пористостью ( $\varepsilon_{\text{внутр}}$ ), которая существенно определяет статику и кинетику сорбции. В этих порах происходит диффузия сорбирующихся компонентов, но практически нет гидродинамических потоков. Поэтому в величину  $\varepsilon$ , характеризующую гидродинамику зернистого слоя,  $\varepsilon_{\text{внутр}}$  не входит.

Когда известна плотность материала частиц и их насыпная плотность ( $\rho_n$ ), порозность стационарного слоя рассчитывают по формуле:

$$\varepsilon_0 = 1 - \rho_n / \rho_{\text{ч}} \quad (3)$$

Порозность стационарного слоя набухающего зернистого материала может быть определена по следующей методике. Некоторое количество набухшего сорбента, быстро просушенного фильтровальной бумагой, помещается в мерный цилиндр и заливается известным объемом раствора  $V_{\text{нач}}$ . После энергичного встряхивания измеряется суммарный объем раствора и сорбента  $V_{\text{сум}}$  и объем слоя сорбента  $V_{\text{сор}}$ :

$$\varepsilon_0 = (V_{\text{сор}} + V_{\text{нач}} - V_{\text{сум}}) / V_{\text{сор}} \quad (4)$$

В зависимости от укладки порозность слоя из упорядоченно уложенных монодисперсных шаровых частиц изменяется в диапазоне от

$\varepsilon_0 = 0,476$  (максимально рыхлая структура) и до  $\varepsilon_0 = 0,259$  (максимально плотная структура).

Порозность стационарного слоя зависит от фактора формы частиц.

В полидисперсных системах более мелкие зерна могут располагаться в промежутках среди крупных, понижая вследствие этого общую порозность слоя.

Практически для не слишком полидисперсных систем  $\varepsilon_0$  лежит в пределах от 0,3 до 0,5. Вблизи стенок аппарата  $\varepsilon_0$  в 1,3—1,6 раза больше, чем в средней части, поэтому результаты лабораторных исследований при отношении  $D_K/d_q < 30$  переносить на аппараты большого диаметра следует с осторожностью.

Предварительная обработка катионита небольшим количеством очень тонкой эмульсии анионита практически устраняет разбухание слоя смеси. В промышленных установках разбухание слоя исчезает уже после нескольких циклов работы, по-видимому, в результате естественного истирания анионита.

Размер зёрен хорошо определяется согласно выражению для эквивалентного диаметра частиц, имеющих несферическую форму:

$$d = \sqrt[3]{6m / \pi n \rho_q}, \quad (5)$$

где  $m$  — масса навески сорбента,  $n$  — число частиц.

В таблице 1 представлены значения порозности ионообменного слоя.

Таблица 1 – Порозность ионообменников.

Сорбент	Порозность слоя
Цеолит	0,64
ИСМ	0,44
MZ	0,4
КУ-2	0,3



## 2.2 Определение плотности сорбентов

Плотность ( $\rho$ ) является важнейшей физической характеристикой сорбентов, определяющей не только значения параметров слоя, но и выбор того или иного типа сорбционного аппарата. На различии плотностей катионитов и анионитов основаны некоторые методы разделений их смесей для отдельной регенерации при использовании сорбции смешанным слоем ионитов.

К. М. Салдадзе предложил метод определения истинной плотности ионита в сухом и набухшем состоянии, основанный на применении пикнометра, наполненного водой (для набухшей смолы) или органической неполярной жидкостью (для обезвоженных ионитов).

Для более быстрого определения плотности сорбентов может быть использован следующий способ; навеску ионита 0,5—1,0 г помещают в мерный цилиндр, в котором содержится небольшое количество органического растворителя, имеющего заведомо меньшую плотность, чем ионит. Затем из бюретки добавляют при перемешивании не электролит с заведомо большей плотностью до достижения плотности смеси, равной плотности ионита. При этом ионит «парит» в жидкости. Плотность смеси растворителей измеряется ареометром.

Способ, исключающий использование органических растворителей, предложен Н. И. Гельпериним. Он заключается во взвешивании мерного цилиндра с ионитом, залитым водой, и в расчете плотности по формуле:

$$\rho_{\text{и}} = (m - m_{\text{ц}} - V_{\text{жс}} - V_{\text{см}}\varepsilon_0) / V_{\text{см}} - (1 - \varepsilon_0), \quad (6)$$

где  $m$  — суммарная масса цилиндра и ионита;  $m_{\text{ц}}$  — масса цилиндра пустого;  $V_{\text{см}}$  — объем ионита;  $V_{\text{жс}}$  — объем воды над слоем ионита;  $\varepsilon_0$  — порозность стационарного слоя ионита.

Недостатком данного способа является необходимость предварительного определения порозности стационарного слоя ионита.

Исключить этот недостаток можно, изменив методику взвешивания: сначала взвешивают цилиндр с определенным объемом воды, затем в него добавляют некоторое количество набухшего и осушенного на фильтровальной бумаге ионита, измеряют суммарный объем воды и ионита и повторно взвешивают цилиндр. Плотность ионита рассчитывают по формуле:

$$\rho_{\text{и}} = (m_2 - m_1) / (V_2 - V_1), \quad (7)$$

где  $m_1$  — масса цилиндра с водой;  $m_2$  — масса цилиндра с ионитом;  $V_1$  — первоначальный объем воды в цилиндре;  $V_2$  — суммарный объем воды и ионита.

В таблице 2 приведены плотности некоторых типов сорбентов.

Таблица 2 – Плотность сорбентов.

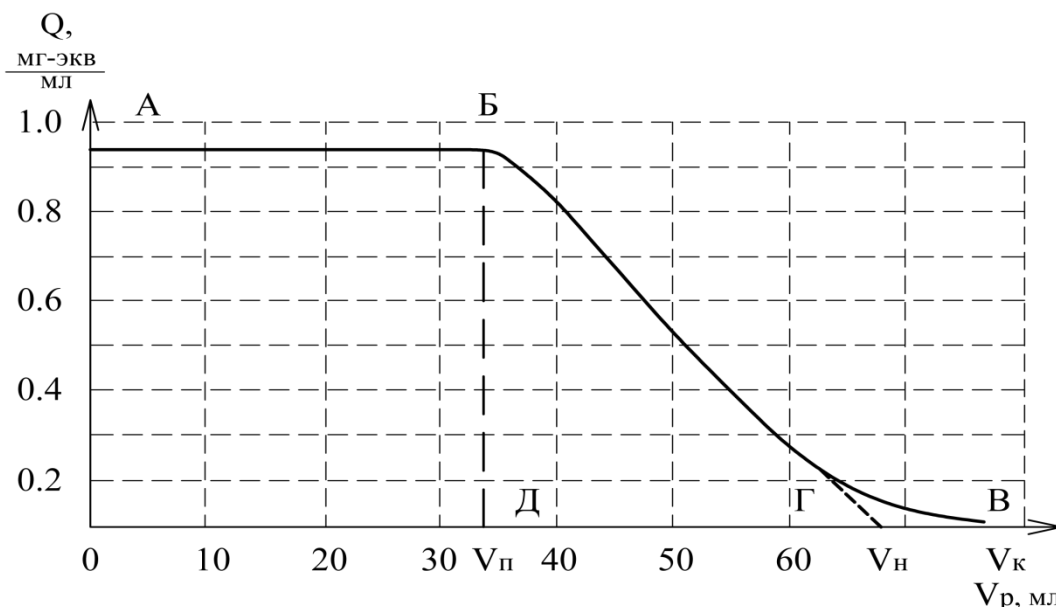
Сорбент	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Плотность сорбента, г/см <sup>3</sup>
Клиноптилолит	0,70	1,95
ИСМ	2,32	4,14
КУ-2	0,7	0,78
MZ	1,35	7,21
AB-17-8	0,74	1,5

Стоит так же отметить, что данная методика позволяет одновременно определить и порозность стационарного слоя.

### 2.3 Определение обменной емкости.

Емкости ионообменных смол определяются статическими (при перемешивании ионита и раствора в сосуде) и динамические (в колонне) методами.

ПДОЕ и ДДОЕ определяются по выходной кривой сорбции на рисунке 1



$V_p$  - объем прошедшего через колонку раствора;  $V_p$  - объем фильтрата, прошедшего до "проскока";  $V_n$  - объем фильтрата, прошедшего до полного насыщения;  $V_k$  - конечный объем фильтрата

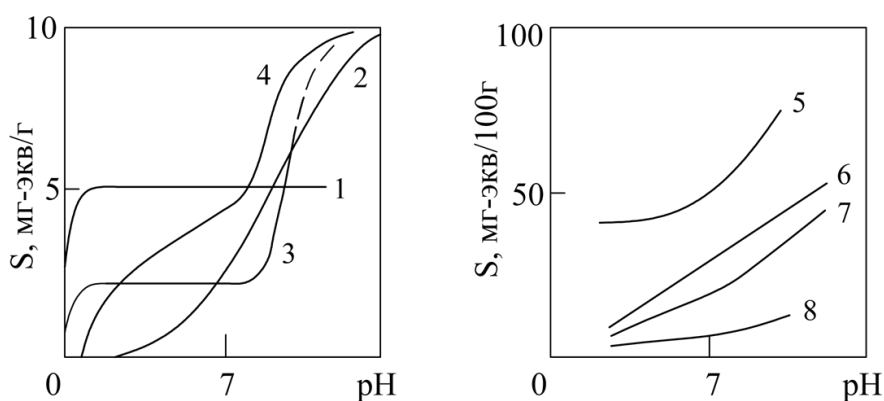
Рисунок 1 – Выходная кривая сорбции

Если рассматривать полную обменную емкость, то эта величина будет характеризовать максимальное количество ионов, которое может быть поглощено ионообменником в процессе сорбции при насыщении. Эта величина является постоянной для данного типа ионообменника и может быть определена как в статических, так и в динамических условиях. Обменная емкость колеблется от 3 до 10 мг-экв/г смолы (сухой или набухшей). Обменную емкость выражают также в процентах (г/100г смолы). При расчете обменной емкости некоторых ионообменников были получены следующие значения:

- ёмкость катионита КУ-2-8х16 4.8 мг-экв/г,

- клиноптилолита по ионам: натрия - 0.0840 мг-экв/г, лития - 0.1767 мг-экв/г;
- ёмкость ИСМ по ионам натрия - 0.1654 мг-экв/г, лития - 1.1835 мг-экв/г.

Статическая (равновесная) обменная емкость (СОЁ) - ёмкость смолы, которая может быть определена при определенном рН раствора в статических условиях при равновесии с раствором определенного объема и состава. Таким образом, статическая емкость - непостоянная величина. Динамическая или рабочая обменная ёмкость (ДОЁ) - количество ионов раствора, которое поглотил ионообменник при фильтрации через ионообменный слой до проскока сорбируемого иона.



1-многофункциональный катионит с сильнокислотными сульфогруппами;  
 2-с карбоксильной группой; 3-бифункциональный: катионит с сильнокислотной сульфогруппой и очень слабокислотной фенольной группой; 4-катионит с фосфорноксилтной бифункциональной группой; 5-монтмориллонит; 6 и 7-почвы; 8-каолин

Рисунок 2 – Зависимость емкости катионитов от рН среды

На рисунке 2 показано изменение емкости некоторых катионов в зависимости от рН раствора.

Ёмкость сильноосновных и сильнокислотных ионитов существенно не зависит от концентрации противоиона, природы и в широком интервале рН от кислотности раствора (кривая 1). Слабоосновные, как и слабокислотные ионообменники при изменении рН, концентрации и природы противоиона могут существенно менять свою емкость. Ёмкость ионообменника может изменяться в относительно узком диапазоне рН (рисунок 2, кривая 2) и в

зависимости от степени диссоциации функциональных групп. У полифункциональных ионитов емкость может изменяться монотонно в широком диапазоне (кривые 3, 4). Для илов, глин и некоторых алюмосиликатов обменная емкость увеличивается с ростом pH (кривые 5-8). Для амфотерных ионитов емкость определяется типом функциональных групп. Эти иониты обладают и катионо- и анионообменной емкостью, причем для относительно слабодиссоциирующих групп емкость по катиону должна расти с увеличением pH, а емкость по аниону – снижаться.

Изменение концентрации поглощённых ионов во времени и в зависимости от объёма, прошедшего через колонну фильтрата представлено в таблице 3. В эксперименте фиксировались время процесса, объём пропущенного раствора и концентрация ионов в растворе, затем проводился расчёт текущей концентрации ионов и определялось количество поглощённых ионов. На основе полученных данных находилась ёмкость катионита.

Таблица 3 – Определение основных характеристик ионообменного слоя в колонне.

d, cm	h, cm	m, cm	Sсеч, $cm^2$	Vи, $cm^3$	t оп, мин
1,8	3	4	2,54	7,63	25
		I	II	III	IV
V	мл	20	10	10	10
$V_p$		20	30	40	50
$V_\phi$		2	2	3	2
$V_t$		15	5	2	0,3
$Q_{и}$	г-ЭКВ/л	0,75	0,25	0,07	0,02
$\tau_{оп}$ , с	$\tau_p$ , с	k, с/см	$H_{раб}$ , см	$E_{отн}$ , %	$\vartheta$ , м/ч
9,3	9,10	4,32	1,79	37	1,42

Обозначения:

$V$  – объём отбираемой пробы фильтрата;  $V_p$  – Объём прошедшего через колонку раствора;  $V_{\phi}$  – объём фильтрата, пошедшего на титрование;  $V_t$  – Объём израсходованного титранта;  $Q_{\text{и}}$  – количество поглощённых ионов (рисунок 3);  $\tau_{\text{оп}}$  – опытное время защитного действия колонны;  $\tau_p$  – теоретическое время защитного действия;  $k$  – коэффициент защитного действия;  $H_{\text{раб}}$  – высота рабочего слоя;  $E_{\text{отн}}$  – относительная скорость обмена;  $\vartheta$  – скорость движения раствора.

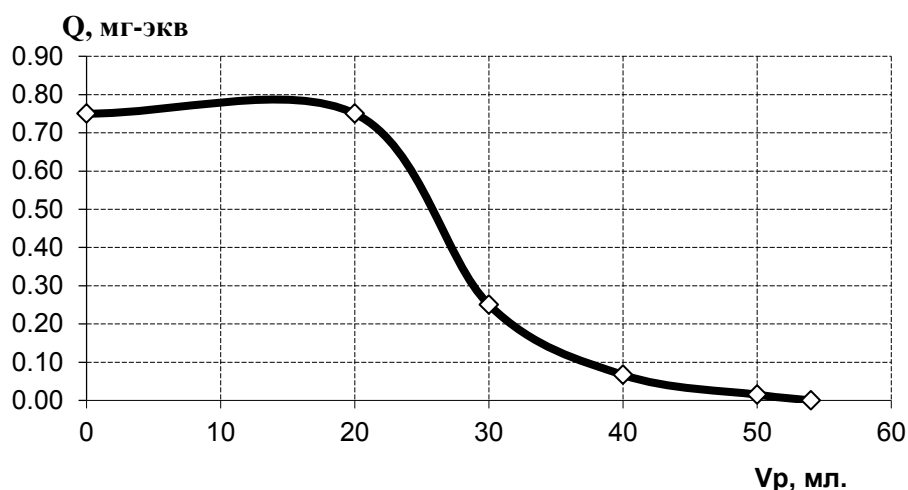


Рисунок 3 – Изменение количества поглощённых ионов в зависимости от объёма пропущенного через колонку раствора.

При увеличении скорости раствора увеличивается время необходимое для полного насыщения сорбента.

Характеристики изученных ионообменников приведены в таблице 4.

Наибольший интерес вызывают селективные ионообменники применяемые для очистки сточных вод промышленных производств различного типа. Их применение обусловлено высокой сорбционной активностью, низкой стоимостью, доступностью, избирательностью.

Основным преимуществом сорбентов данного типа является большая удельная поверхность.

Природные цеолиты представляют собой каркасные алюмосиликаты, имеющие полости в своей тетраэдрической структуре, которые заняты одно- и 2-хвалентными катионами: *Na*, *K*, *Mg*, *Ca*, *Ba* и молекулами воды, которые способны свободно захватываться и удаляться структурой. Структура цеолитов построена из тетраэдров  $SiO_4$  и  $AlO_4$ , связанных между собой. Из-за того, что валентность алюминия меньше валентности кремния, поверхность цеолита заряжена отрицательно. Этот заряд на поверхности минерала компенсируется однозарядными катионами, при этом они могут быть заменены на любой другой катион. Это свойство используют для извлечения из сточных вод катионов металлов и радионуклидов, которые к тому же могут сорбироваться в подходящих по размеру порах цеолитов. Природные цеолиты и широко используются на практике в качестве сорбентов. В зависимости от типа и месторождения они имеют различную удельную микропористость и площадь поверхности. Серьезным недостатком является низкая гидродинамическая проницаемость неорганических сорбентов, что затрудняет их применение в фильтрующих системах.

Таблица 4 – Характеристики изученных ионообменников

Ионооб- менник	Состав матрицы	Состав/ионогенные группы	ПОЕ, мг-экв/г
Цеолит	алюмосиликат	$Na_{(6-x)}K_yCa_zMg_{0.5(x-y-2z)}$ $[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}]_nH_2O$	2,8
ИСМ	ионно-ситовый марганцевый	$Li Mn_2^{3+} Mn_6^{4+} O_{16}$	1,2
КУ-2	сульфированный сополимер сти рола и дивинилбензола	$SO_3H^+$	4,5
MZ	марганцевый алюмосиликат	$Mn_x \times (Fe^{3+}, Mg, Fe^{2+}, Al)_2$ $[(Al, Si)Si_3O_{10}] (OH)_2 \times H_2O$	2,5
AB-17-8	аминированный триметиламином сополимер стирола	$N^+(CH_3)_3Cl^-$	3,9

## 2.4 Расчёт селективности неорганических ионообменников

Одной из важнейших характеристик сорбента является его возможность избирательно поглощать ионы из растворов или пульп со сложным солевым составом. Величина селективности ионообменников зависит от типа ионогенных групп, размером пор, а также числа поперечных связей и самого состава раствора (пульпы). Селективность, как правило, возрастает с увеличением заряда иона.

В общем случае ионит селективен к иону, если концентрационная константа

$$K_{B/A} = (\gamma_A/\bar{\gamma}_B)^{Z_A}(\bar{\gamma}_A/\gamma_B)^{Z_B} \quad (8)$$

больше единицы, однако практическое использование ее невозможно ввиду отсутствия данных о коэффициентах активности ( $\gamma$ ) в фазах, особенно в фазе ионита ( $\bar{\gamma}$ ). Для оценки селективности в некоторых случаях можно использовать электронное сродство  $\Xi$ , с увеличением которого повышается сорбируемость металла

$$\Xi = Z^2/R_Z \quad (9)$$

Удобная мера оценки селективности – коэффициент селективности (избирательности)

$$K_{изб} = \alpha_B/\alpha_A = y_B x_{pA}/y_A x_{pB} \quad (10)$$

При  $K_{изб} > 1$  ионит избирателен к иону В по сравнению с А.

К настоящему времени существующие ряды селективности можно оценить только качественно или полуколичественно. В частности, ионит будет селективен, если при переходе ионов В и А из внешнего раствора в ионит разность изменений энергии Гиббса меньше нуля:

$$\Delta G_B - \Delta \bar{G}_B = RT \ln(\gamma_B/\bar{\gamma}_B) \quad (11)$$

$$\Delta G_A - \Delta \bar{G}_A = RT \ln(\gamma_A/\bar{\gamma}_A) \quad (12)$$

Разность изменения энергии Гиббса:



$$(\Delta G_B - \Delta \bar{G}_B) - (\Delta G_A - \Delta \bar{G}_A) = RT \ln \left[ \frac{(\gamma_B / \bar{\gamma}_B)}{\gamma_A / \bar{\gamma}_A} \right] \quad (13)$$

Из выражения следует, что  $\lg K_{B/A} = \Delta G' / RT$ , т.е. чем больше  $\Delta G'$ , тем лучше сорбируется вещество.

На практике часто возникает задача очистки технологических литиевых растворов, содержащих примеси компонентов других металлов, в частности натрия. Исследовался процесс очистки лития от натрия. Для этого взяли исходный раствор, содержащий ионы: LiOH - 2,3 г / л, NaOH - 0,8 г / л, и пропускали через ионообменную колонну заполненную катионитом КУ-2 в  $H^+$ - форме. Высота слоя катионита составляла 13,5 см при площади поперечного сечения  $3.14 \text{ см}^2$ . Время процесса  $t = 2,17 \text{ ч}$ . Объём раствора прошедшего через колонку  $V = 680 \text{ мл}$ . При этом объёмный расход  $Q = 0.3 \text{ л/ч}$ . Анализ проб производился методом пламенной фотометрии. Результаты экспериментов представлены на рисунке 4.

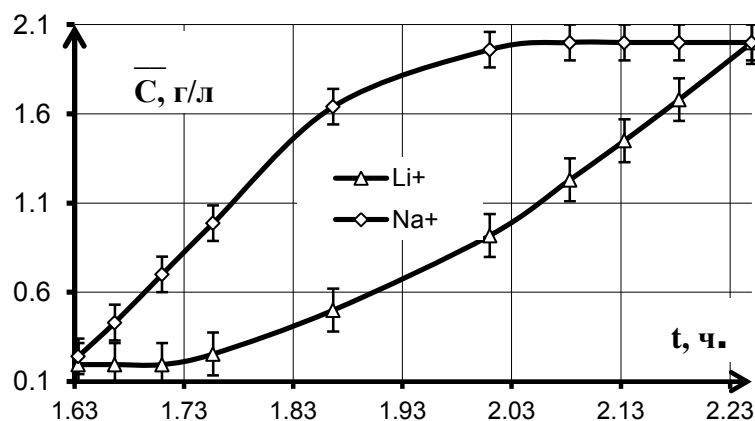


Рисунок 4 – Изменение концентрации ионов во времени

Анализ приведённых зависимостей рисунок 4 показывает, что по мере насыщения ионообменной смолы вначале наблюдается проскок ионов лития. Натрий проходит по колонне медленнее, так как имеет большее сродство к смоле. Следовательно, раствор, содержащий смесь ионов  $Li^+$  и  $Na^+$  в ходе процесса очищается от примесей ионов натрия, что даёт возможность (при увеличении числа циклов) получить чистую фракцию лития.

Определим селективность с помощью коэффициента разделения пары ионов Li – Na:

$$K_{A/B} = \frac{0.108 \cdot 0.676}{0.096 \cdot 0.46} = 1.653 \text{ (КУ-2-8x16)} \quad (14)$$

Рассмотрим факторы, влияющие на селективность ионного обмена.

## 2.5 Определение кинетических характеристик (ВЭТС)

Для проведения процесса сорбции использовалась ионообменная колонна (рисунок 5).

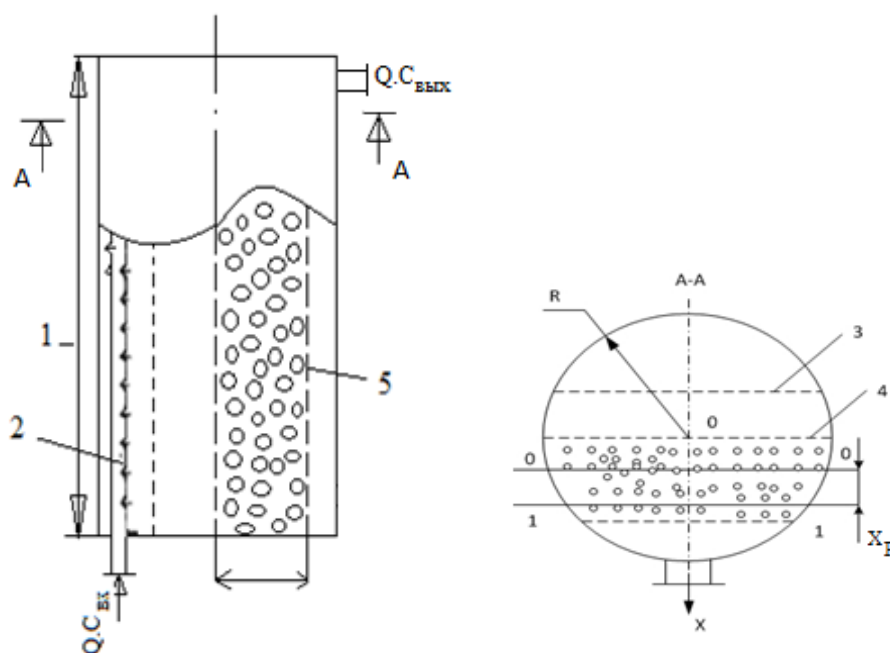


Рисунок 5 – Схема ионообменного аппарата

Обозначения: 1 - корпус аппарата, 2 – устройство для распределения потока, 3 – решетка узла распределения, 4 - сетка; 5 - дренажное устройство.

Аппарат состоит из цилиндрического корпуса 1, устройства распределения потока 2 и решетки 3. Неподвижный слой ионита помещался в аппарате между сеткой 4, закреплённой на высоте диаметра аппарата, и дренажным устройством 5, расположенным в нижней части аппарата.

Ионообменная процесс протекал при пропускании раствора снизу вверх через неподвижный слой адсорбента. Отработанный раствор удалялся в верхней части аппарата.

Математическая модель процесса сорбции в ионообменном аппарате включает:

- уравнение материального баланса при ионном обмене:

$$\varepsilon \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial \bar{C}_{cp}(x, \tau)}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{V_{BX} R}{\sqrt{R^2 - x^2}} \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} = 0, 0 \leq x \leq H_{cl} \quad (15)$$

- с учётом уравнения диффузии:

$$\frac{\partial \bar{C}(\Gamma, \tau)}{\partial \tau} = \bar{D}_\varepsilon \left[ \frac{\partial^2 \bar{C}(\Gamma, \tau)}{\partial \Gamma^2} + \frac{A}{\Gamma} \frac{\partial \bar{C}(\Gamma, \tau)}{\partial \Gamma} \right], 0 \leq \Gamma \leq \Gamma_0 \quad (16)$$

- а также начальных и граничных условий:

$$C|_{\tau=0} = 0, C|_{x=0} = C_{BX}, \bar{C}|_{\tau=0} = \bar{C}_{cp}|_{\tau=0} = 0, \bar{C}|_{\Gamma=\Gamma_0} = a_0 \frac{bC}{1+bC}, \partial \bar{C} / \partial \Gamma|_{\Gamma=0} = 0$$

- среднюю концентрацию сорбируемого вещества в зерне адсорбента описывает уравнение:

$$\bar{C}_{cp}(x, \tau) = \frac{A+1}{\Gamma_0^{A+1}} \int_0^{\Gamma_0} \Gamma^A \bar{C}(\Gamma, \tau, x) d\Gamma \quad (17)$$

Эффективность работы разделительной установки зависит от величины эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС), под которой подразумевается участок колонны, удовлетворяющий определению равновесной ступени.

Величина эквивалентной теоретической ступени зависит от скорости переноса вещества в фазе ионита (внутренняя диффузия), жидкой фазе (внешняя диффузия) и от перемешивания по высоте колонны (продольная диффузия):

$$h = h_{\text{внутр}} + h_{\text{внеш}} + h_{\text{прод}} \quad (18)$$

При теоретическом расчёте динамики сорбции для простейшей геометрической модели плоскопараллельного течения раствора

сорбируемого вещества относительно бесконечно протяжённых пластинок сорбента, ВЭТС можно представить следующим образом:

$$h = \frac{\gamma_c V}{\beta_m} + \frac{1}{27} \frac{\lambda^2}{1-\lambda} \frac{R^2}{D_c} V + \frac{9.1(V - V_i)^{1.7}}{(1-\gamma_c)V} \quad (19)$$

Здесь  $\beta_m = \frac{15D_m}{R^2}$  - внутридиффузионный кинетический коэффициент;

$D^*$  - коэффициент продольного перемешивания;  $V=0,02\div0,5\text{см/с}$  - скорость движения раствора;  $\gamma_c = 0.02$  (доля общего количества катионов, приходящихся на раствор),  $\lambda = 0,67$  (доля свободного объёма колонны),  $R = 0,25\text{ см}$  - радиус зерна ионита,  $D_m=1,5*10^{-8}\text{ см/с}$ ,  $D_c=1,36*10^{-5}\text{ см/с}$ .

Расчет ВЭТС производился на программе, написанной на языке BorlandPascal. Блок-схема представлена на рисунке 6.

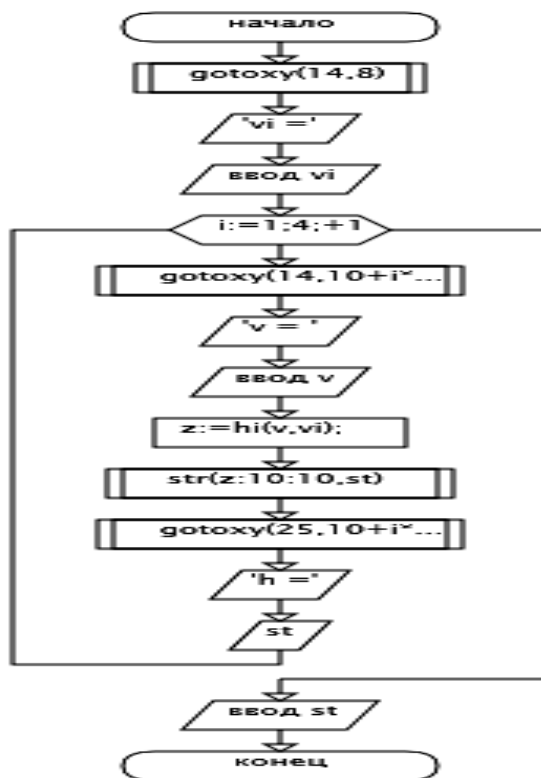


Рисунок 6 – Блок-схема программы расчёта ВЭТС.

Программа является реализацией данной формулы с исходными параметрами. По данным, полученным из программы были построены графики.

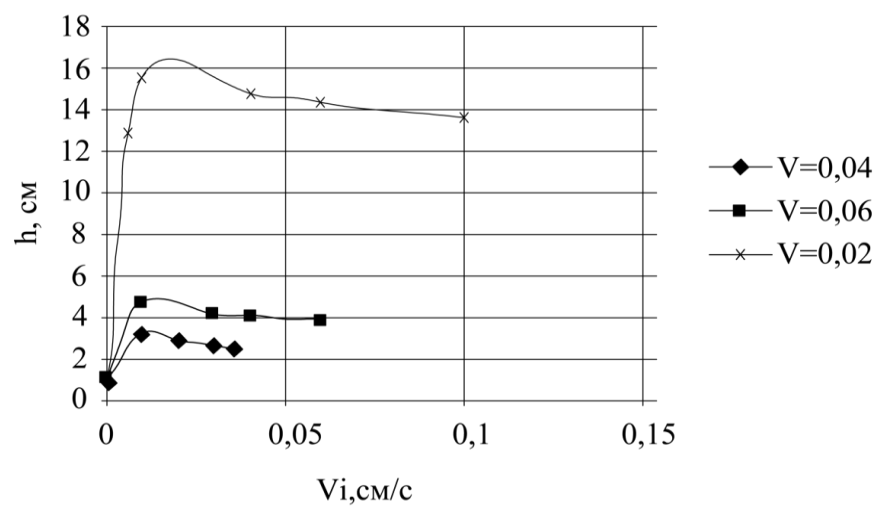


Рисунок 7 – Изменение ВЭТС в зависимости от скорости движения ионита

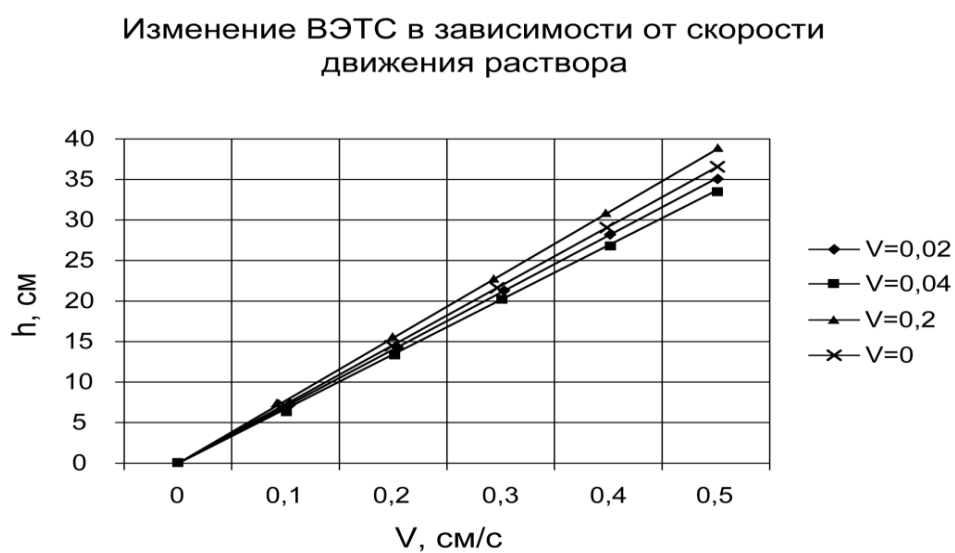


Рисунок 8 – Изменение ВЭТС в зависимости от скорости движения раствора

По данным полученным из программы была составлена таблица (5) и построены графики (рисунок 7; 8).

Анализируя график, можно определить, что с увеличением скорости переноса вещества в жидкой фазе, ВЭТС возрастает.

Таблица 5 – Зависимость ВЭТС от скорости движения ионита

<b>V<sub>i</sub></b>	<b>V=0,04</b>	<b>h</b>
0	0,01	0,996
0,01	0,04	2,91
0,02	0,04	2,62
0,03	0,04	2,41
0,035	0,04	2,34
<b>V<sub>i</sub></b>	<b>V=0,06</b>	<b>h</b>
0	0,01	0,996
0,01	0,06	4,42
0,03	0,06	3,87
0,04	0,06	3,67
0,06	0,06	3,47
<b>V<sub>i</sub></b>	<b>V=0,02</b>	<b>h</b>
0	0,1	0,996
0,01	0,2	14,33
0,04	0,2	13,63
0,06	0,2	13,21
0,1	0,2	12,5

Определены диапазоны допустимого изменения скоростей перемещения фаз в ионообменной колонне. Оптимальный диапазон изменения скоростей перемещения фаз в ионообменной колонне – 2,3 м/ч по жидкой и 1,4 м/ч по твёрдой фазе ионита; высота эквивалентной теоретической ступени изменяется в диапазоне 2 ÷ 6 см

## 2.6 Гидравлические характеристики

Перепад давления (или падения напора) внутри слоя ионообменника зависит от распределения частиц по размерам (гранулометрический состав), а также от высоты фильтрующего слоя, объема пустот ионита, с учётом скорости и вязкости (следовательно, температуры) потока, поступающего в колонну.

На увеличение перепада давления могут влиять и другие условия, например, присутствие взвешенных частиц в фильтрате, неравномерное уплотнение или изменение гранулометрического состава (измельчение), которые также неблагоприятно влияют на приведенные выше параметры

Чем больше скорость потока, тем заметнее потери напора, а также возрастает зависимость перепада давления в слоях ионообменника (катионит «+», анионита «-») от скорости потока, что представлено на рисунке 9.

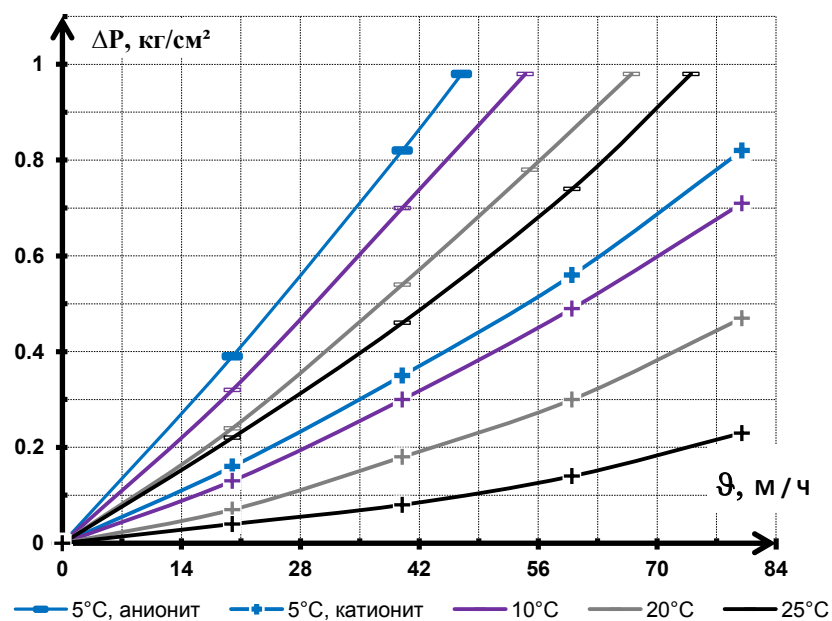


Рисунок 9 – Влияние скорости потока и температуры на перепад давления в ионообменном слое

Из рисунка 9 можно сделать вывод о том, что анионит более подвержен к падению напора при одинаковой температуре поступающего

потока и с увеличением его скорости из-за гранулометрического состава зернистого слоя.

Для моделирования сорбционного процесса будем использовать уравнение, которое адекватно описывает зависимость гидравлических характеристик от скорости потока с учётом температуры (таблица 6, 7). Аппроксимационной кривой являлась полиномиальная.

Таблица 6 – Уравнения зависимости изменения давления в ионообменном слое от скорости потока с учётом температуры

Т, К		Уравнение
278	<b>анионит</b>	$y = 5E-05x^2 + 0,0185x + 3E-06$
283		$y = 5E-05x^2 + 0,0154x - 0,0019$
293		$y = 5E-05x^2 + 0,0116x - 0,003$
298		$y = 5E-05x^2 + 0,0094x + 0,0037$
278	<b>катионит</b>	$y = 4E-05x^2 + 0,0071x + 0,0014$
283		$y = 4E-05x^2 + 0,006x - 0,0014$
293		$y = 4E-05x^2 + 0,0028x + 1E-15$
298		$y = 2E-05x^2 + 0,0011x + 0,0031$

Расширение слоя прямо пропорционально скорости потока и обратно пропорционально изменению температуры, как это показано на рисунке 10.

График зависимости величины расширения ионообменного слоя от скорости обратного потока и температуры показывает, что с расширением слоя увеличивается с возрастанием скорости потока, а с ростом температуры уменьшается. Из графика можно сделать вывод о том, что при одинаковой температуре поступающего потока, с увеличением его скорости взрыхление анионита происходит интенсивнее, чем у катионита из-за своего гранулометрического состава.



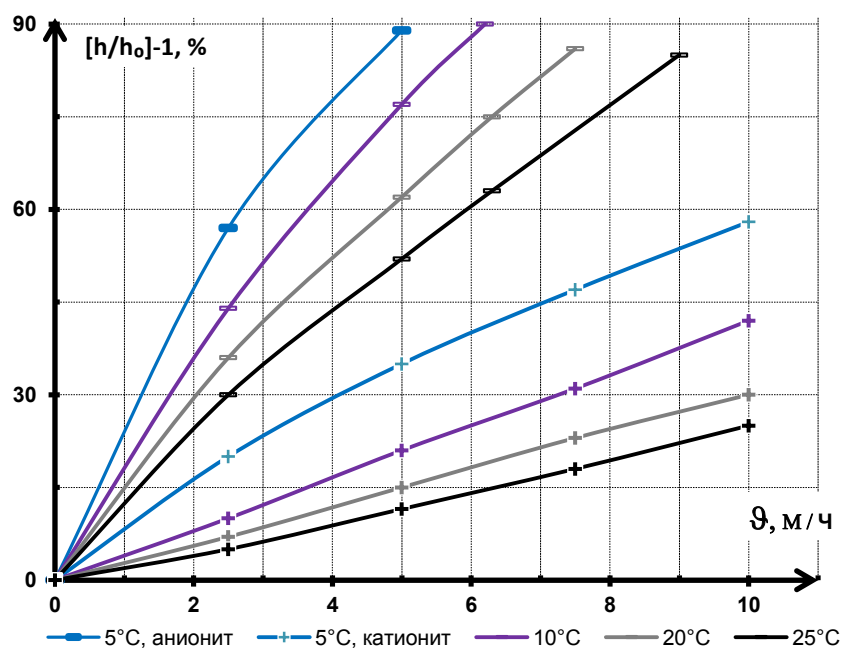


Рисунок 10 – Влияние скорости обратного потока и температуры на величину расширения слоя ионита

Таблица 7 – Уравнения зависимости величины степени расширения слоя от скорости обратного потока с учётом температуры

Т, К		Уравнение
278	анионит	$y = -2x^2 + 27,8x - 6E-14$
283		$y = -0,814x^2 + 19,523x + 0,0641$
293		$y = -0,4766x^2 + 14,901x + 0,444$
298		$y = -0,2676x^2 + 11,722x + 0,6801$
278	катионит	$y = -0,24x^2 + 8,12x + 0,4$
283		$y = 0,0114x^2 + 4,0857x - 0,0571$
293		$y = -2E-15x^2 + 3,04x - 0,2$
298		$y = 0,0457x^2 + 2,0629x - 0,1286$

Коэффициенты уравнений таблицы 6 и 7 возможно рассчитать, как аппроксимацией, так и интерполированием. При аппроксимации можно использовать метод наименьших квадратов, при интерполировании коэффициенты можно определить при решении системы нелинейных

алгебраических уравнений, используя три пары точек индентности. Эти точки выбирают из соответствующих наборов экспериментальных данных. Достаточно точно описать исследуемую кривую математически, можно используя аппроксимационную кривую, подобранную с учётом того, чтобы максимально приблизить к ней экспериментальные точки. Таким образом, аппроксимирующие функции будем выбирать с учетом максимального коэффициента статистической достоверности  $R$ . В зависимости от рассматриваемого уравнения регрессии, этот коэффициент варьируется в пределах  $R=0,97-0,99$ . Вывод уравнений регрессии производился методом наименьших квадратов, так как экспериментальные точки в этом случае максимально приближены к аппроксимационной кривой.

В результате математической обработки результатов была получена параметрическая модель:

$$\Delta P=f(\vartheta,T)=(\alpha_0+\alpha_1T+\alpha_2T^2)+(\beta_0+\beta_1T+\beta_2T^2)\cdot\vartheta+(\gamma_0+\gamma_1T+\gamma_2T^2)\cdot\vartheta^2 \quad (17)$$

$$[h/h_0]-1=f(J,T)=(\alpha_0+\alpha_1T+\alpha_2T^2)+(\beta_0+\beta_1T+\beta_2T^2)\cdot J+(\gamma_0+\gamma_1T+\gamma_2T^2)\cdot J^2 \quad (18)$$

Граничные условия:  $\vartheta = 0 \div 84$  м/ч,  $T = 278 \div 298$  К,  $J = 0 \div 10$  м/ч

Для расчета параметров модели использовались коэффициенты систем уравнений, которые мы расположим в порядке увеличения температуры (таблица 8).

На основе данных, сведённых в таблицу 8, можно сделать вывод, что критерии статистической достоверности, изменяющиеся в диапазоне значений  $R = 0,97 - 0,99$  подтверждают, что регрессионные уравнения процесса сорбционного поглощения соответствуют экспериментальным данным (таблица 9).

Таблица 8 – Коэффициенты уравнения регрессии

Тип первичного уравнения	Тип ионита	T, К	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
[h/h <sub>0</sub> ]-1=f(J)	А	278	-2	27,8	-6,00E-14
		283	-0,814	19,523	6,41E-02
		293	-0,4766	14,901	4,44E-01
		298	-0,2676	11,722	6,80E-01
	К	293	-2E-15	3,04	-2,00E-01
		283	0,0114	4,0857	5,71E-02
		278	-0,24	8,12	4,00E-01
$\Delta P=f(\vartheta)$	А	278	5,00E-05	0,0185	3,00E-06
		283	5,00E-05	0,0154	1,90E-03
		293	5,00E-05	0,0116	3,00E-03
		298	0,0001	0,0094	3,70E-03
	К	293	2,00E-05	0,0011	2,00E-05
		283	4,00E-05	0,006	1,40E-03
		278	2,00E-05	0,0011	1,40E-03

Таблица 9 – Сравнение теоретических и экспериментальных результатов.

Тип ионита	Т, К	J, м/ч	[h/h <sub>0</sub> ]-1, %		q, м/ч	ΔР, кг/см <sup>2</sup>	
			теор.	экспер.		теор.	экспер.
А	278	2,5	57	57	20	0,390	0,39
		5	89	89	40	0,820	0,82
					47	0,980	0,98
	283	2,5	44	44	20	0,326	0,32
		5	77	77	40	0,694	0,7
		6,2	90	90	54,5	0,986	0,98
	293	2,5	34	36	20	0,249	0,24
		5	62	62	40	0,541	0,54
		6,3	75	75	55	0,786	0,78
		7,5	85	86	67	0,999	0,98
	298	2,5	27	30	20	0,204	0,22
		5	51	52	40	0,452	0,46
		6,3	63	63	60	0,740	0,74
		9	83	85	74	0,966	0,98
К	278	2,5	18	20	20	0,157	0,16
		5	34	35	40	0,347	0,35
		7,5	47	47	60	0,569	0,56
		10	57	58	80	0,823	0,82
	283	2,5	10	10	20	0,135	0,1
		5	21	21	40	0,303	0,3
		7,5	31	31	60	0,503	0,5
		10	42	42	80	0,735	0,7
	293	2,5	8	7	20	0,030	0,07
		5	15	15	40	0,076	0,18
		7,5	23	23	60	0,138	0,3
		10	31	30	80	0,216	0,47
	298	2,5	6	5	20	0,030	0,04
		5	12	11,5	40	0,076	0,08
		7,5	18	18	60	0,138	0,14
		10	25	25	80	0,216	0,23

### **3. Производственная и экологическая безопасность при разработке предложений для моделирование сорбционных процессов на твердофазных ионообменниках.**

В современных условиях одним из основных направлений коренного улучшения всей профилактической работы по снижению производственного травматизма и профессиональной заболеваемости является повсеместное внедрение комплексной системы управления охраной труда, то есть путем объединения разрозненных мероприятий в единую систему целенаправленных действий на всех уровнях и стадиях производственного процесса.

Охрана труда – это система законодательных, социально-экономических, организационных, технологических, гигиенических и лечебно-профилактических мероприятий и средств, обеспечивающих безопасность, сохранение здоровья и работоспособности человека в процессе труда [17].

Правила по охране труда и техники безопасности вводятся в целях предупреждения несчастных случаев, обеспечения безопасных условий труда работающих и являются обязательными для исполнения рабочими, руководящими, инженерно-техническими работниками.

Опасным производственным фактором, согласно Федеральному закону, называется такой производственный фактор, воздействие которого в определенных условиях приводят к травме или другому внезапному, резкому ухудшению здоровья [18].

Вредным производственным фактором называется такой производственный фактор, воздействие которого на работающего в определенных условиях приводит к заболеванию или снижению трудоспособности.

### **3.1 Анализ условий работ**

Дипломная работа была выполнена в помещении научно-учебной лаборатории ТАМУ, а так же в научно-учебной лаборатории ИНОЦ ФТИ. Где в эксплуатации находится дорогостоящее оборудование, что требует соблюдения специальных правил техники безопасности, охраны труда, правил электро- и пожарной безопасности.

Работа выполнялась с использованием современной вычислительной техники, что позволило достичь высокой эффективности процесса и уменьшения временных затрат на его проведение.

Перед началом работ был проведен вводный инструктаж по правилам пользования аппаратурой и инструктаж на рабочем месте.

Организация рабочего места способствовала наиболее эффективному выполнению каждого конкретного раздела работ. Техническая исправность и безопасность использования, применяемого оборудования регулярно проверялись квалифицированными специалистами.

### **3.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов**

Производственные условия на рабочем месте характеризуются наличием опасных и вредных факторов, которые классифицируются по группам элементов: физические, химические, биологические, психофизиологические [17,19].

Настоящая дипломная работа выполнялась с использованием персонального компьютера (проведение вычислений).

На инженера, выполняющего измерения с использованием персонального компьютера, действуют следующие факторы (табл. 10):

- физические:
  - температура и влажность воздуха;
  - шум;
  - статическое электричество;
  - электромагнитное поле низкой чистоты;

- освещённость;
- наличие излучения от ЭВМ;
- психофизиологические

Психофизиологические опасные и вредные производственные факторы, делятся на: физические перегрузки (статические, динамические) и нервно-психические перегрузки (умственное перенапряжение, монотонность труда, эмоциональные перегрузки).

Таблица 10 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы

Наименование видов работ и параметров производственного процесса	ФАКТОРЫ		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
Работа с закрытыми ОСО обогащения урана	Повышенный уровень ионизирующих излучений в рабочей зоне		НРБ-99/2009
Расчёт данных на ПЭВМ		Электрически й ток	ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность
Расчёт данных на ПЭВМ, работа с высоковольтным анализатором	Воздействие радиации (ВЧ, УВЧ, СВЧ и т.д.)		СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. «Гигиенические требования к ПЭВМ и организация работы»

### **3.3 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на ПЭВМ**

#### **3.3.1 Организационные мероприятия**

Весь персонал обязан знать и строго соблюдать правила техники безопасности. Обучение персонала технике безопасности и производственной санитарии состоит из вводного инструктажа и инструктажа на рабочем месте ответственным лицом.

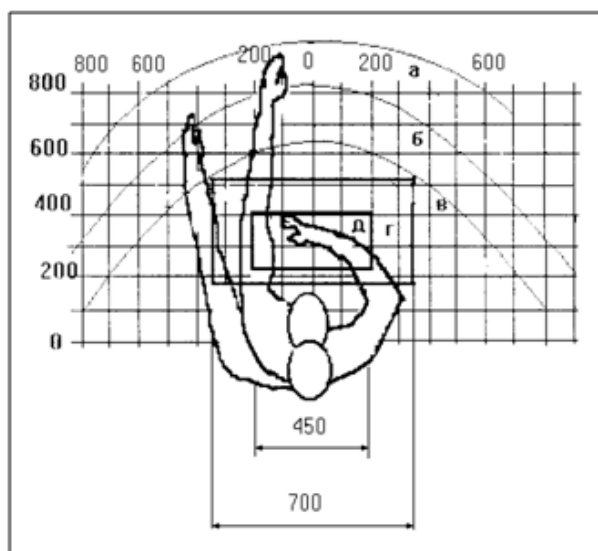
Проверка знаний правил техники безопасности проводится квалификационной комиссией после обучения на рабочем месте. Проверяемому, присваивается соответствующая его знаниям и опыту работы квалификационная группа по технике безопасности и выдается специальная удостоверение.

Лица, обслуживающие электроустановки не должны иметь увечий и болезней, мешающих производственной работе. Состояние здоровья устанавливается медицинским освидетельствованием.



### 3.3.2. Технические мероприятия

Рациональная планировка рабочего места предусматривает четкий порядок и постоянство размещения предметов, средств труда и документации. То, что требуется для выполнения работ чаще должно располагаться в зоне легкой досягаемости рабочего пространства (рисунок 11).



- а** - зона максимальной досягаемости рук
- б** - зона досягаемости пальцев при вытянутой руке;
- в** - зона легкой досягаемости ладони;
- г** - оптимальное пространство для грубой ручной работы;
- д** - оптимальное пространство для тонкой ручной работы.

Рисунок 11 – Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости

Оптимальное размещение предметов труда и документации в зонах досягаемости рук: *дисплей* размещается в зоне а (в центре); *клавиатура* – в зоне г/д; *системный блок* размещается в зоне б (слева); *принтер* находится в зоне а (справа); *документация* - в зоне легкой досягаемости ладони – в (слева) – литература и документация, необходимая при работе; в выдвижных ящиках стола - литература, не используемая постоянно.

При проектировании письменного стола должны быть учтены следующие требования.

Высота рабочей поверхности стола рекомендуется в пределах 680-800 мм. Высота рабочей поверхности, на которую устанавливается

клавиатура, должна быть 650 мм. Рабочий стол должен быть шириной не менее 700 мм и длиной не менее 1400 мм. Должно иметься пространство для ног высотой не менее 600 мм, шириной – не менее 500 мм, глубиной на уровне колен – не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног – не менее 650 мм.

Рабочее кресло должно быть подъёмно-поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а так же расстоянию спинки до переднего края сиденья. Рекомендуется высота сиденья над уровнем пола 420-550 мм. Конструкция рабочего кресла должна обеспечивать: ширину и глубину поверхности сиденья не менее 400 мм; поверхность сиденья с заглаблённым передним краем.

Монитор должен быть расположен на уровне глаз оператора на расстоянии 500-600 мм. Согласно нормам угол наблюдения в горизонтальной плоскости должен быть не более 45 градусов к нормали экрана. Лучше если угол обзора будет составлять 30 градусов. Кроме того должна быть возможность выбирать уровень контрастности и яркости изображения на экране.

Должна предусматриваться возможность регулирования экрана:

- по высоте +3 см;
- по наклону от 10 до 20 градусов относительно вертикали;
- в левом и правом направлениях.

Клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии 100-300 мм от края. Нормальным положением клавиатуры является её размещение на уровне локтя оператора с углом наклона к горизонтальной плоскости 15 градусов. Более удобно работать с клавишами, имеющими вогнутую поверхность, четырёхугольную форму с закруглёнными углами. Конструкция клавиши должна обеспечивать оператору ощущение щелчка. Цвет клавиш должен контрастировать с цветом панели.

При однообразной умственной работе, требующей значительного нервного напряжения и большого сосредоточения, рекомендуется выбирать

неяркие, малоконтрастные цветочные оттенки, которые не рассеивают внимание (малонасыщенные оттенки холодного зеленого или голубого цветов). При работе, требующей интенсивной умственной или физической напряженности, рекомендуются оттенки тёплых тонов, которые возбуждают активность человека.

### 3.3.3 Условия безопасной работы

Основные параметры, характеризующие условия труда это: микроклимат, шум, вибрация, электромагнитное поле, излучение, освещённость.

Воздух рабочей зоны (микроклимат) производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Оптимальные и допустимые значения характеристик микроклимата устанавливаются в соответствии со СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 и приведены в таблице 11.

Таблица 11 - Оптимальные и допустимые параметры микроклимата

Период года	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный и переходный	23-25	40-60	0,1
Тёплый	22-24	40	0,1

К мероприятиям по оздоровлению воздушной среды в производственном помещении относятся: правильная организация вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может осуществляться естественным и механическим путём. В помещение должны подаваться следующие объёмы наружного воздуха: при объёме помещения до 20 м<sup>3</sup> на человека – не менее 30 м<sup>3</sup> в час на человека;

при объеме помещения более  $40 \text{ м}^3$  на человека и отсутствии выделения вредных веществ допускается естественная вентиляция.

Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление. Параметры микроклимата в используемой лаборатории регулируются системой центрального отопления, и имеют следующие значения: влажность – 40%, скорость движения воздуха – 0,1 м/с, температура летом  $-20...25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , зимой –  $20...24 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . В лаборатории осуществляется естественная вентиляция. Воздух поступает и удаляется через щели, окна, двери. Основной недостаток такой вентиляции в том, что приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания.

Шум и вибрация ухудшают условия труда, оказывают вредное воздействие на организм человека, а именно, на органы слуха и на весь организм через центральную нервную систему. В результате этого ослабляется внимание, ухудшается память, снижается реакция, увеличивается число ошибок при работе. Шум может создаваться работающим оборудованием, установками кондиционирования воздуха, осветительными приборами дневного света, а также проникать извне. При выполнении работы на ПЭВМ уровень шума на рабочем месте не должен превышать 50 дБ.

Экран и системные блоки производят электромагнитное излучение. Основная его часть происходит от системного блока и видео-кабеля. Согласно напряженность электромагнитного поля на расстоянии 50 см вокруг экрана по электрической составляющей должна быть не более:

в диапазоне частот 5Гц-2кГц – 25В/м;

в диапазоне частот 2кГц-400кГц – 2,5В/м.

Плотность магнитного потока должна быть не более:

в диапазоне частот 5Гц-2кГц – 250нТл;

в диапазоне частот 2кГц-400кГц – 25нТл.

Существуют следующие способы защиты от электромагнитного поля:

- увеличение расстояния от источника (экран должен находиться на расстоянии не менее 50 см от пользователя);
- применение приэкранных фильтров, специальных экранов и других средств индивидуальной защиты.

При работе с компьютером источником ионизирующего излучения является дисплей. Под влиянием ионизирующего излучения в организме может происходить нарушение нормальной свертываемости крови, увеличение хрупкости кровеносных сосудов, снижение иммунитета и др. Доза облучения при расстоянии до дисплея 20 см составляет 50мкР/час.

По нормам конструкция ЭВМ должна обеспечивать мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0,05 м от экрана не более 100 мкР/час.

Утомляемость органов зрения может быть связана как с недостаточной освещенностью, так и с чрезмерной освещенностью, а также с неправильным направлением света.

### **3.4 Радиационная безопасность**

Главная цель радиационной безопасности – охрана здоровья людей от вредного воздействия ионизирующего излучения путем соблюдения основных принципов и норм радиационной безопасности.

Главным документом по радиационной безопасности при организации работ с источниками ионизирующих излучений является ОСП 72/84 (Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений).

Для обеспечения радиационной безопасности при нормальной эксплуатации источников ионизирующего излучения необходимо руководствоваться следующими основными принципами.

Принцип нормирования – непревышение допустимых пределов индивидуальных доз облучения граждан от всех источников ионизирующего излучения.

Принцип обоснования – запрещение всех видов деятельности по использованию источников ионизирующего излучения, при которых полученная для человека и общества польза не превышает риск возможного вреда, причиненного дополнительным облучением.

Принцип оптимизации – поддержание на возможно низком и достижимом уровне с учетом экономических и социальных факторов индивидуальных доз облучения и числа облучаемых лиц, при использовании любого источника ионизирующего излучения.

Для обоснования расходов на радиационную защиту при реализации принципа оптимизации предлагает, что облучение в коллективной эффективной дозе в 1 чел./Зв приводит к потере 1 чел./года жизни населения.

Под влиянием ионизирующего излучения в организме может происходить торможение функции кроветворных органов, нарушение нормальной свертываемости крови и увеличение хрупкости кровеносных сосудов, снижение сопротивляемости организма инфекционным заболеваниям и др. Необходимо применять защитные меры, которые должны предотвращать радиоактивное загрязнение воздуха, поверхности рабочих помещений, кожи и одежды персонала.

Для этого существуют допустимые уровни доз, которые может получить человек. Уровни разделяются в соответствии с категорией по нормам радиационной безопасности.

Персонал (группа А) - лица, работающие с техногенными источниками, ионизирующими излучением, или находящиеся по условиям работы в сфере их воздействия (группа Б). Население - все лица, включая персонал вне работы. Пределы допустимых доз для персонала групп А и Б приведены в таблица 12

Таблица 12 – Пределы допустимых доз

Нормируемые величины	Пределы доз	
	Персонал группы А	Население
Эквивалентная доза	20мЗв	1мЗв
Эквивалентная доза за год:		
В хрусталике	150мЗв	15мЗв
в коже	500мЗв	50мЗв
в кистях и стопах	500мЗв	50мЗв

Пределы доз и допустимые уровни для персонала группы Б равны 1/4 от группы А.

Значения проектной мощности эквивалентной дозы для стандартной продолжительности пребывания в помещениях и на территориях персонала и

Таблица 13 – Мощность эквивалентной дозы используемой при проектировании защиты

Категория облучаемых лиц		Назначение помещения	Продолжительность облучения, ч/год	Проектируемая мощность дозы, мкЗв/ч
персонал	Гр.А	Постоянное пребывание	700	6,0
		Временное пребывание	850	12
	Гр.Б	Помещение организации и территория С.З.З., где нах-ся. пер.гр.Б	2000	1,2
Население		Любое другое помещение и территория	8800	0,06

населения приведены в таблице 13 (согласно Санитарно-гигиеническим требованиям по обеспечению радиационной безопасности).

Данная работа относилась к работе с радиоактивными веществами закрытого типа.

Работы с закрытыми источниками предполагают:

- определение требований к размещению и оборудованию помещений;
- использование системы статических (оборудование, стены) барьеров.

Проведение серии экспериментов с использованием источников ионизирующего излучения допускается только по описаниям порядков проведения измерений, утвержденным методической комиссией университета. К проведению экспериментов допускается студенты после:

1. Обязательного предварительного и периодического ежегодного медицинского осмотра.
2. Обучения правилам безопасного ведения работ и правилам личной гигиены. Инструктаж и проверка знаний безопасности работы и личной гигиены проводятся до начала работ и периодически не реже одного раза в семестр. Результаты проверки знания инструкций регистрируются в специальном журнале.

Отдел радиационной безопасности должен проверить перед началом занятий комплекс защитных мероприятий в лабораториях.

Обо всех нарушениях в работе оборудования, несоответствии индивидуальных средств защиты, предъявляемым к ним требованиям сотрудники и студенты обязаны немедленно докладывать руководителю работ.

Ответственность за соблюдение безопасных условий работы и соблюдение правил личной гигиены возлагаются на администрацию кафедры.



### 3.5 Электробезопасность

Электробезопасность – система организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного воздействия электрического тока, электрической дуги, электромагнитного поля и статического электричества.

Безопасной для человека является величина переменного тока – 10мА, постоянного – 50мА, безопасное напряжение 12В.

При проведении компьютерных исследований использовалась аппаратура, питание которой осуществляется от сети с напряжением 220В. Оборудование лаборатории является низковольтным. По наличию признаков электрических опасностей – помещение относится к категории помещений с пониженной опасностью.

Для предотвращения выхода из строя компьютеров вследствие бросков напряжения питающей сети, а также, для обеспечения сохранности данных при аварийном отключении сети, питание осуществляется через источник бесперебойного питания UPS – 400. Во избежание травматизма следует, соблюдать следующие правила:

- 1) Должна быть изучена инструкция по эксплуатации аппаратуры. Перед каждым включением производился осмотр рабочего места;
- 2) Обращать особое внимание на последовательность включений и выключения питания отдельных узлов;
- 3) Все узлы вычислительного комплекса должны быть заземлены через контур заземления;
- 4) Контур заземления периодически проверяется на электрическое сопротивление.

Анализ опасности электрических сетей практически сводится к определению значения тока, протекающего через тело человека в различных условиях, в которых может оказаться человек при эксплуатации электрических сетей.

При прохождении электрического тока через тело человека могут возникнуть повреждения организма. Действие тока на организм человека может быть местным и общим. Общее (рефлекторное) поражение - электрический удар, представляет для человека наибольшую опасность: нарушается работа центральной нервной и сердечно-сосудистой систем, что приводит к фибрилляции и параличу сердца, а также к остановке дыхания.

Характер и последствия поражения зависят от величины, частоты и пути прохождения тока; продолжительности воздействия. Своевременно оказанная помощь при поражении током позволяет сохранить жизнь пострадавшему. Поэтому помощь должна быть оказана немедленно. При оказании первой помощи пострадавшего необходимо отсоединить от токоведущей части, одновременно защищая себя от опасности контакта с тоководами.

В первую очередь надо отключить ток. При легких поражениях пострадавшего следует вынести на свежий воздух. Если дыхание очень резкое и судорожное, необходимо сделать искусственное дыхание. При остановке дыхания и отсутствии пульса делают искусственное дыхание и непрямой массаж сердца. Затем необходима госпитализация.

### **3.6 Пожарная и взрывная безопасность**

Согласно ППБ 01-03 (Нормам пожарной безопасности), в зависимости от характеристики используемых в производстве веществ и их количества, по пожарной и взрывной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В, Г, Д. Так как помещение по степени пожаровзрывоопасности относится к категории В, то есть к помещениям с твердыми сгорающими веществами, необходимо предусмотреть ряд профилактических мероприятий.

Возможные причины загорания:

- неисправность токоведущих частей установок;
- работа с открытой электроаппаратурой;

- короткие замыкания в блоке питания;
- несоблюдение правил пожарной безопасности;
- наличие горючих компонентов: документы, двери, столы, и т.п.

Мероприятия по пожарной профилактике разделяются на: организационные, технические, эксплуатационные и режимные.

Организационные мероприятия предусматривают правильную эксплуатацию оборудования, правильное содержание зданий и территорий, противопожарный инструктаж рабочих и служащих, обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности, издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации.

К техническим мероприятиям относятся: соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения, правильное размещение оборудования.

К режимным мероприятиям относятся, установление правил организации работ, и соблюдение противопожарных мер. Для предупреждения возникновения пожара от коротких замыканий, перегрузок и т. д. необходимо соблюдение следующих правил пожарной безопасности:

- исключение образования горючей среды (герметизация оборудования, контроль воздушной среды, рабочая и аварийная вентиляция);
- применение при строительстве и отделке зданий негорючих или трудно сгораемых материалов;
- правильная эксплуатация оборудования (правильное включение оборудования в сеть электрического питания, контроль нагрева оборудования);
- правильное содержание зданий и территорий (исключение образования источника воспламенения - предупреждение самовозгорания веществ, ограничение огневых работ);
- обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности;

- издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации;
- соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения;
- правильное размещение оборудования;
- своевременный профилактический осмотр, ремонт и испытание оборудования

При возникновении аварийной ситуации необходимо немедленно прекратить работу, сообщить непосредственному руководителю работ или дежурному, после чего действовать в соответствии со своими обязанностями согласно Плану ликвидации аварий.

При работе с оборудованием соблюдались все перечисленные выше правила пожарной безопасности.

## **4. Организационно-экономическая часть**

### **4.1 Техничко-экономическое обоснование**

Охрана труда на предприятие, согласно положениям Трудового Кодекса, понимается как система или комплекс мер правового, социально-экономического, профилактического, санитарно-гигиенического характера, позволяющая сохранить жизнь и здоровье граждан, принимающих участие в производственном процессе, на протяжении их трудовой деятельности.

Строгое соблюдение условий труда - важная часть охраны труда на предприятии и организации производственного процесса или деятельности, отдельные факторы которой, можно расценивать как потенциально вредные или опасные для здоровья человека.

Опасным производственным фактором, согласно, называется такой производственный фактор, воздействие которого в определенных условиях приводят к травме или другому внезапному, резкому ухудшению здоровья.

Вредным производственным фактором называется такой производственный фактор, воздействие которого на работающего, в определенных условиях, приводит к заболеванию или снижению трудоспособности.

## **4.2 Обзор рассматриваемых вопросов**

Наука в настоящее время в значительной степени определяет темпы технического прогресса и роста народного благосостояния. Только рациональное использование выделяемых для науки средств, концентрация их на приоритетных направлениях, совершенствование координации деятельности научно-исследовательских учреждений, быстрое внедрение научных и исследовательских разработок и проектов может ускорить научно-технический прогресс (НТП). Это обуславливает необходимость планирования и организации научно-исследовательских работ (НИР).

Однако важно не только разработать ту или иную научную тему, но и провести ее анализ с точки зрения экономических требований, то есть определить затраты на разработку, продолжительность работ, рассмотреть вопрос об экономической эффективности НИР.

Поскольку представленная дипломная работа носит исследовательский характер, поэтому экономическая часть включает в себя рассмотрение следующих вопросов:

- календарное планирование НИР;
- определение плановой себестоимости проведения НИР;
- анализ экономической эффективности НИР.

## 4.3 Планирование НИР

### 4.3.1 Планирование этапов и работ по выполнению НИР

Для выполнения научных исследований сформирована рабочая группа, в состав которой входят научный руководитель и студент. Порядок составления этапов и работ приведен в таблице 14.

Таблица 14 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб.	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания на НИР	1	Составление и утверждение технического задания	руководитель
Выбор направления исследования	2	Подбор и изучение материалов по теме	руководитель, студент
	3	Выбор направления исследования	руководитель
	4	Календарное планирование работ по теме	руководитель студент
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Ознакомление с особенностями работы кода MCU	Студент
	6	Проведение расчетов	Студент
	7	Проведение эксперимента	Студент
	8	Проведение анализа полученных данных	Студент
	9	Предложения по оптимизации процесса измерений ТРО содержащих малые количества $^{235}\text{U}$	руководитель, студент
Обобщение и оценка результатов	10	Определение целесообразности проведения НИР	руководитель студент
	11	Составление пояснительной записки	студент
Оформление отчёта по НИР	12	Подготовка темы к защите	руководитель студент

### 4.3.2 Определение трудоемкости выполнения НИР

Трудоемкость выполнения НИР оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, поскольку зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости работ  $t_{ож}$  используется следующая формула:

$$t_{ож i} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5} \quad (4.1)$$

где  $t_{ож i}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения  $i$ -ой работы, чел.-дн.;

$t_{\min i}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{\max i}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях  $T_p$ , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями. Такое вычисление необходимо для обоснованного расчета заработной платы, так как удельный вес зарплаты в общей сметной стоимости научных исследований составляет около 65 %.

$$T_{pi} = \frac{t_{ож i}}{Ч_i} \quad (4.2)$$

где  $T_{pi}$  – продолжительность одной работы, раб. дн.;

$t_{ож i}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.;

$Ч_i$  – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Результаты расчетов трудоёмкости и продолжительности одной работы сведены в таблице 15.



### 4.3.3 Техническая готовность темы

Определение технической готовности темы позволяет точно знать, на каком уровне выполнения находится определенный этап или работа. Показатель технической готовности темы характеризует отношение продолжительности работ, выполненных на момент исчисления этого показателя, к общей запланированной продолжительности работ, при этом следует учесть, что период дипломного проектирования составляет примерно 6 месяцев, включая производственную практику, и дипломник выступает в качестве основного исполнителя.

Для начала следует определить удельное значение каждой работы в общей продолжительности работ:

$$y_i = \frac{T_{pi}}{T_p} \cdot 100\% \quad (4.3)$$

где  $y_i$  – удельное значение каждой работы в %;

$T_{pi}$  – продолжительность одной работы, раб.дн.;

$T_p$  – суммарная продолжительность темы, раб.дн.

Тогда техническую готовность темы  $\Gamma_i$ , можно рассчитать по формуле:

$$\Gamma_i = \frac{\sum_{i=1}^i T_{pi}}{T_p} \cdot 100\% \quad (4.4)$$

где  $\sum T_{pi}$  – нарастающая продолжительность на момент выполнения  $i$ -той работы.

Результаты расчетов удельной работы и технической готовности темы сведены в таблице 15.

#### 4.3.4 Разработка календарного плана работ

Так как научная тема является сравнительно небольшой относительно объема работ, в этом случае наиболее удобным и наглядным будет являться построение ленточного графика проведения НИР в форме диаграммы Ганга. Для удобства построения календарного план-графика, длительность этапов в рабочих днях переводится в календарные дни и рассчитывается по следующей формуле:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k \quad (4.5)$$

где  $T_{ki}$  – продолжительность выполнения одной работы в календарных днях;

$T_{pi}$  – продолжительность одной работы в рабочих днях;

$k$  – коэффициент календарности, предназначен для перевода рабочего времени в календарное.

Коэффициент календарности рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{T_{кг}}{T_{кг} - T_{вд} - T_{пд}} \quad (4.6)$$

где  $T_{кг}$  – количество календарных дней в году;

$T_{вд}$  – количество выходных дней в году;

$T_{пд}$  – количество праздничных дней в году.

В данной работе число праздничных и выходных дней принимается равным 116 дней. Исходя из этого, коэффициент календарности равен:

$$k = \frac{365}{365 - 116} = 1,47$$

Длительность этапов в календарных днях сведена в таблицу 15.

Таблица 15 – Временные показатели проведения НИР















	$t_{\min}$	$t_{\max}$	$t_{\text{ож}}$	Исполнители	$T_p$ , раб. дн.	$T_k$ , кал. дн.	$Y_i$ , %	$\Gamma_i$ , %
1	4	8	5,6	1	5,6	8	6,7	6,67
2	12	20	15,2	2	7,6	11	9,2	15,83
3	2	5	3,2	1	3,2	5	4,2	20
4	2	4	2,8	2	1,4	2	1,7	21,67
5	4	7	5,2	1	5,2	8	6,7	28,33
6	18	29	22,4	1	22,4	33	27,5	55,83
7	3	7	4,6	1	4,6	7	5,8	61,67
8	12	16	13,6	1	13,6	20	16,7	78,33
9	4	8	5,6	2	2,8	4	3,3	81,67
10	3	5	3,8	2	1,9	3	2,5	84,17
11	6	11	8	1	8	12	10,0	94,17
12	7	12	9	2	4,5	7	5,8	100

На основе данных таблицы 15 построен календарный план-график, называемый диаграммой Ганта (таблица 16).

Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

График был построен с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени преддипломной практики и дипломирования. Работы на графике выделены различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

Таблица 16 – Календарный план-график проведения НИР

Этапы и подэтапы		Содержание работ	Т <sub>к</sub> , кал. дн.	У <sub>і</sub> , %	Г <sub>і</sub> , %	Время выполнения работ											
						Сентябрь			Октябрь			Ноябрь			Декабрь		
1	1	Составление и утверждение технического задания	8	6,7	6,6667												
2	2	Подбор и изучение материалов по теме	11	9,2	15,8												
	3	Выбор направления исследования	5	4,2	20,0												
	4	Календарное планирование работ по теме	2	1,7	21,7												
3	5	Ознакомление с особенностями работы кода MCU	8	6,7	28,3												
	6	Проведение расчетов	33	27,5	55,8												
	7	Проведение эксперимента	7	5,8	61,7												
	8	Проведение анализа полученных данных	20	16,7	78,3												
4	9	Предложения по оптимизации процесса измерений ТРО содержащих малые количества <sup>235</sup> U	4	3,3	81,7												
	10	Определение целесообразности проведения НИР	3	2,5	84,2												
5	11	Составление пояснительной записки	12	10,0	94,2												
	12	Подготовка темы к защите	7	5,8	100,0												
Итого дней			120	 - научный руководитель  - студент													

## **4.4 Определение плановой себестоимости проведения НИР**

### **4.4.1 Состав затрат, включаемых в себестоимость НИР**

Определение затрат на выполнение НИР производится путем составления калькуляции по отдельным статьям затрат всех видов необходимых ресурсов. Калькуляция является основным документом, на основании которого осуществляется планирование и учет затрат на научные исследования.

Калькуляция плановой себестоимости проведения НИР составляется по следующим статьям затрат:

1. Материалы.
2. Затраты на оплату труда работников, непосредственно участвующих в НИР.
3. Отчисления во внебюджетные фонды.
4. Прочие прямые расходы.
5. Накладные расходы.

Статьи 1-4 относятся к прямым затратам. Величина прямых затрат, как правило, определяется прямым счетом, это затраты, связанные непосредственно с выполнением конкретной НИР, остальные затраты рассчитываются косвенным способом, это затраты на содержание аппарата управления, общетехнических и общехозяйственных служб, они объединяются в статье «Накладные расходы».

#### 4.4.2 Формирование и расчёт затрат, включаемых в себестоимость

##### 1. Затраты на материалы

Стоимость материалов формируется исходя из цены их приобретения и платы за транспортировку, осуществляемую сторонними организациями. В том случае, если расходы, связанные с доставкой материальных ресурсов для конкретной НИР, незначительны, то их можно опустить. Расчет затрат на материалы производится по форме приведенной в табл. 17.

На статью «Материалы» относятся следующие затраты:

- а) сырьё, основные и вспомогательные материалы;
- б) покупные полуфабрикаты и комплектующие изделия;
- в) электроэнергия на технологические цели.

К основным затратам в данной НИР относятся затраты на электроэнергию и приобретение канцелярских товаров. Результаты расчётов по затратам на материалы приведены в таблице 17.

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле

$$C_{\text{элект}} = C_{\text{эл}} \cdot P \cdot F_{\text{об}} \quad (4.7)$$

где  $C_{\text{эл}}$  – тариф на промышленную электроэнергию ( 5,8 руб. за 1 кВт/ч);

$P$  – мощность оборудования. кВт;

$F_{\text{об}}$  – время использования оборудования, ч.

Для данной работы затраты на электроэнергию составляют:

$$C_{\text{элект}} = \frac{235 \cdot 1 \cdot 416}{100} = 977,6 \text{ руб}$$

##### 2. Затраты на оплату труда работников, непосредственно занятых выполнением НИР

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НИР, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}} \quad (4.8)$$

где  $Z_{осн}$  – основная заработная плата;

$Z_{доп}$  – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата работника рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб} \quad (4.9)$$

где  $Z_{осн}$  – основная заработная плата одного работника;

$T_{раб}$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн. (из табл. 16);

$Z_{дн}$  – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d} \quad (4.10)$$

где  $Z_m$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня  $M=11,2$  месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней  $M=10,4$  месяца, 6-дневная неделя;

$F_d$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала (в рабочих днях), см. таблицу 17.

Таблица 17 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Студент
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	52	104
- праздничные дни	11	11
Потери рабочего времени		
- отпуск	48	24
- невыходы по болезни	—	—
Действительный годовой фонд рабочего времени	255	227

Студент во время прохождения преддипломной практики получает стипендию, равную 2770 руб/месяц.

Среднедневная стипендия (оплата) составляет, согласно (19):

$$З_{\text{дн}} = \frac{2770 \cdot 11,2}{227} = 136,7 \text{ руб/день}$$

Основной заработок студента, за время преддипломной практики, равен:

$$З_{\text{осн}} = 136,7 \cdot 72 = 9842,4 \text{ руб.}$$

Основная заработная плата научного руководителя рассчитывается на основании отраслевой оплаты труда. Отраслевая система оплаты труда в ТПУ предполагает следующий состав заработной платы:

- оклад – определяется предприятием. В ТПУ оклады распределены в соответствии с занимаемыми должностями, например, ассистент, ст. преподаватель, доцент, профессор
- стимулирующие выплаты – устанавливаются руководителем подразделений за эффективный труд, выполнение дополнительных обязанностей и т.д.
- иные выплаты.

Данная научно-исследовательская работа выполнялась научным руководителем, который имеет должность ассистента. Надбавки в заработной плате составляют: 1,3 (районный коэффициент по Томску).

Основная заработная плата научного руководителя:

$$З_{\text{окр}} = 12000 \cdot 1,3 = 15\,600 \text{ руб/месяц}$$

Тогда, среднедневная зарплата научного руководителя равна:

$$З_{\text{дн}} = \frac{15600 \cdot 10,4}{255} = 636,24 \text{ руб/день}$$

Заработная плата руководителя, за время подготовки студента к дипломированию, составляет:

$$З_{\text{осн}} = 636,24 \cdot 27 = 17\,178,35 \text{ руб}$$

Дополнительная заработная плата включает оплату за непроработанное время (очередной и учебный отпуск, выполнение государственных



обязанностей, выплата вознаграждений за выслугу лет и т.п.) и рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы:

$$З_{\text{доп}} = K_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}} \quad (4.11)$$

где  $З_{\text{доп}}$  – дополнительная заработная плата, руб.;

$K_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной зарплаты;

$З_{\text{осн}}$  – основная заработная плата, руб.

Примем коэффициент дополнительной зарплаты равным 0,15 для научного руководителя и 0,1 для студента (дипломника).

В таблице 18 приведены результаты расчётов основной и дополнительной заработной платы исполнителей НИР.

Таблица 18 – Заработная плата исполнителей НИР

Заработная плата	Руководитель	Студент
Основная зарплата, руб.	17 178,35	2 206,75
Дополнительная зарплата, руб.	2 576,75	984,24
Зарплата исполнителя, руб.	19755,10	3 190,99
Итого по статье $C_{\text{зп}}$ , руб.	22 946,09	

### 3. Отчисления во внебюджетные фонды

Отчисления во вне бюджетные фонды составляют 30% от суммы затрат на оплату труда работников, непосредственно занятых выполнением НИР.

$$C_{\text{ОВФ}} = K_{\text{ОВФ}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}) \quad (4.12)$$

где  $K_{\text{ОВФ}}$  – коэффициент отчислений во внебюджетные фонды;

$$C_{\text{ОВФ}} = 0,3 \cdot 30\,581,74 = 9\,174,52 \text{ руб.}$$

#### 4. Спецоборудование для научных и экспериментальных работ

Статья включает в себя затраты на приобретение и изготовление стендов, испытательных станций, приборов и устройств, предназначенных для использования в качестве объектов испытаний и исследований, необходимых для выполнения конкретной НИОКР. Определение затрат по этой статье производится по фактической стоимости приобретения с учетом транспортно-заготовительных расходов.

В настоящей дипломной работе спецоборудование не применялось.

#### 5. Прочие прямые расходы

Статья включает затраты на приобретение научно-технической литературы, проведение патентных исследований, содержание оргтехники, услуги связи, представительские расходы, командировки, на рекламу и на другие расходы, не относящиеся к ранее перечисленным прямым статьям.

Расчёт прочих прямых затрат складывается из 3-5% от суммы предыдущих статей:

$$C_{\text{ПР}} = k_{\text{пр}} \cdot (C_{\text{м}} + C_{\text{зп}} + C_{\text{овф}}) \quad (4.13)$$

$$C_{\text{ПР}} = 0,05 \cdot (977,6 + 30\,581,74 + 9\,174,52) = 2\,036,69 \text{ руб.}$$

где  $k_{\text{пр}}$  – коэффициент прочих расходов.

#### 6. Накладные расходы

В данную статью входят расходы на содержание аппарата управления и общехозяйственных (общеуниверситетских) служб, которые в равной степени относятся ко всем выполняемым НИР. По этой статье учитываются оплата труда административно-управленческого персонала, содержание зданий, оргтехники и хозяйственного инвентаря, амортизация имущества, расходы по охране труда и подготовке кадров.

Накладные расходы в ТПУ составляют 25-35% от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы. Если ВКР выполняется в ПИИ или на промышленном предприятии, то накладные расходы учитываются по этим организациям, как правило, они составляют 70-100%. Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле;

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}) \quad (4.14)$$

где  $k_{\text{накл}}$  – коэффициент накладных расходов.

Поскольку НИР выполнялась в ИНОЦ ФТИ, предположим, что накладные расходы составляют 85% от общей заработной платы работников.

$$C_{\text{накл}} = 0,85 \cdot 30\,581,74 = 25\,994,48 \text{ руб.}$$

Полученных данных по отдельным статьям затрат с калькуляция плановой себестоимости НИР приведены в таблице 19.

Таблица 19 - Калькуляции плановой себестоимости разработки предложений для оптимизации режима измерений ТРО

Наименование статей затрат	Сумма, руб.
1. Материалы	977,6
2. Затраты на оплату труда работников, непосредственно занятых созданием НИР	22 946,09
3. Отчисления во внебюджетные фонды	9 174,52
4. Работы, выполняемые сторонними организациями	0
5. Спецоборудование для научных работ	0
6. Прочие прямые расходы	2 036,69
7. Накладные расходы	25 994,48
Итого себестоимость НИР $C_{\text{окр}}$	61 129,38

#### 4.5 Анализ экономической эффективности научно-исследовательской работы

Разработка предложений для оптимизации режима измерений  $^{235}\text{U}$  позволяет улучшить способ и условия количественного определения  $^{235}\text{U}$  внутри упаковок с ТРО. Точное знание о количествах  $^{235}\text{U}$  является одним из главных условий в области обеспечения безопасности и нераспространения ядерных материалов.

Соблюдение рекомендуемых предложений при измерениях позволит значительно сократить методическую ошибку. При этом, используя предлагаемую программу для оценки абсолютной эффективности регистрации, будет сокращено время измерений.

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{\text{pi}}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (4.15)$$

где  $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$  – интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{\text{pi}}$  – стоимость  $i$ -го варианта исполнения;

$\Phi_{\text{max}}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Так как разработка имеет одно исполнение, то

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.1}} = \frac{\Phi_{p1}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{793973}{793973} = 1.$$

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (4.16)$$

где  $I_{pi}$  – интегральный показатель ресурсоэффективности для  $i$ -го варианта исполнения разработки;

$a_i$  – весовой коэффициент  $i$ -го варианта исполнения разработки;

$b_i^a$ ,  $b_i^p$  – балльная оценка  $i$ -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

$n$  – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности представлен в форме таблицы (таблица 20).

Таблица 20 — Оценка характеристик исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Оценка
1. 1. Безопасность	0,20	5
2. Удобство в эксплуатации	0,15	4
3. Помехоустойчивость	0,15	4
4. Энергосбережение	0,15	4
5. Надежность	0,25	5
6. Материалоемкость	0,1	3
ИТОГО	1	25

$$I_{p-ucn1} = 5 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,25 + 3 \cdot 0,1 = 4,35$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ( $I_{ucni}$ ) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{ucn.1} = \frac{I_{p-ucn1}}{I_{финр.1}}, \quad I_{ucn.2} = \frac{I_{p-ucn2}}{I_{финр.2}} \quad \text{и т.д.} \quad (4.17)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта ( $\mathcal{E}_{cp}$ ):

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{ucn.1}}{I_{ucn.2}}. \quad (4.18)$$

Таблица 21 — Эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Оценка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,35
3	Интегральный показатель эффективности	4,35

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять и выбрать более эффективный вариант решения поставленной технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности. Но т.к. задача имеет довольно строгие условия, решение имеет лишь один вариант

## Список литературы

1. Вольхин В.В., Егоров Ю.В., Белинская Ф.А., Бойчинова Е.С., Малофеева Г.И. Неорганические сорбенты/Ионный обмен. М.: Наука, 1981; Сухарев Ю.И., Егоров Ю.В. Неорганические иониты типа фосфата циркония. М.: Энергоатомиздат, 1983
2. *Ионообменные разделения в аналитической химии*; Самуэльсон, О.; Изд-во: Л.: Химия, 1966 г.;
3. Сорбенты и хроматографические носители : справочник / А. А. Лурье . – М. : Химия, 1972 . – 320 с. : табл. + Библиогр.: с. 286-289. - Указ. марок материалов: с. 302-317 : 1.21 .
4. Амфлет Ч. Неорганические иониты: Пер. с англ. - М.: Мир, 1966. - 188 с., ил.
5. Schultz, W.W.; Wheelwright, E.J.; Godbee, H.; Mallory, C.W.; Burney, G.A.; Wallace, R.M. (Rockwell Hanford Operations, Richland, WA (USA)) Ion exchange and adsorption in nuclear chemical engineering
6. М. Мархол Ионообменники в аналитической химии Свойства и применение в неорганической химии В 2-х частях 1 Перевод с английского канд. хим. наук О. П. Швоевой Москва "Мир" 1985
7. научное издание / В. А. Мельников, Л. Н. Москвин, В. В. Четвериков // Радиохимия. - 1983. - Т. 25, N 5. – С
8. Белинская, Ф.А. Неорганические ионообменные материалы на основе труднорастворимых соединений сурьмы (V) / Ф.А. Белинская, Э.А. Милицина // Успехи химии. – 1980. – Т. 49. Вып.10. – С. 1904–1936.
9. Симанова С.А., Бойчинова Е.С.//Всб. «Ионный обмен и ионометрия». Л. ЛГУ 1988. №6. С. 3-17.
10. Сейфер Г.Б. Сорбенты на основе труднорастворимых ферроцианидов — В кн.: Неорганические ионообменные материалы / под ред. Б.П. Никольского. -Л., 1980.-№2.-С. 9-17.

11. Москвин Л.Н., Гурский В.С. Мембранные методы разделения в аналитической химии // Журнал аналитической химии. 1988. - Т. 43. № 4. -С. 581-591
12. Супрамолекулярная химия Часть 2. Молекулярное распознавание (Пожарский А.Ф., 1997), Химия.
13. Г.В.Лисичкин, Г.В.Кудрявцев (Эрлих), А.А.Сердан и др. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. Под ред. Г.В.Лисичкина. М., Химия, 1986 г., 248 с.
14. Симанова, С.А. Сорбционное выделение и разделение платиновых металлов на комплексообразующих волокнистых материалах / С.А. Симанова, Ю.Н. Кукушкин // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т.28. - №8. — С.3.
15. Щербинина Н.И., Мясоедова Г.В., Колобов С.С. и др. Волокнистые сорбенты для концентрирования платиновых металлов //ЖАХ. 1995. Т. 50. № 7. С. 795-798.
16. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова; Ред. Г. М. Медникова, А. А. Рогайлина М. : Химия, 1980
17. Жидкостная колоночная хроматография, под ред. З. Дейла, К. Мацека, Я. Янака, пер. с англ., т. 1-3, М., 1978
18. Иониты в химической технологии. Под ред. Б. П. Никольского и П. Г. Романкова. Химия, 1982г.
19. [https://en.wikipedia.org/wiki/Ion\\_exchange](https://en.wikipedia.org/wiki/Ion_exchange)
20. <http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/Truth/PDF/J%20Chi%20Ins%20Che%20Eng38,%2071.pdf>



## Выводы

1. Получены основные характеристики ионообменного материала и определены плотность частиц, порозность слоя, эквивалентный диаметр частиц несферической формы, ионообменная ёмкость по ионам лития и натрия: катионит КУ-2-8х16 - 4.8 мг-экв/г, цеолит - 0.0840 мг-экв/г и 0.1767 мг-экв/г, ИСМ - 0.1654 мг-экв/г и 1.1835 мг-экв/г, MZ - 1.4 мг-экв/г.
2. Определены кинетические, гидравлические и селективных свойства ионообменников, основные факторы, влияющие на селективность ионообменного процесса – заряд, размер иона, гидратация и поляризуемость
  - перепад давления через слой ионообменного материала зависит от гранулометрического состава зернистого слоя, объема пустот твёрдофазного ионообменника, высоты фильтрующего слоя, скорости потока, вязкости среды и температуры поступающего в колонну потока раствора:
$$\Delta P = f(\vartheta, T) = (\alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2) + (\beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 T^2) \cdot \vartheta + (\gamma_0 + \gamma_1 T + \gamma_2 T^2) \cdot \vartheta^2$$
расширение слоя возрастает с ростом скорости потока и с увеличением температуры уменьшается:
$$[h/h_0] - 1 = f(J, T) = (\alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2) + (\beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 T^2) \cdot J + (\gamma_0 + \gamma_1 T + \gamma_2 T^2) \cdot J^2$$
  - порозность стационарного слоя зависит от фактора формы частиц и для не слишком полидисперсных систем лежит в диапазоне от 0.3 до 0.7 и вблизи стенок аппарата больше в 1.5 раза, чем в средней части:
3. Оптимальный диапазон изменения скоростей перемещения фаз в ионообменной колонне – 2,3 м/ч по жидкой и 1,4 м/ч по твёрдой фазе ионита; высота эквивалентной теоретической ступени изменяется в диапазоне 2 ÷ 6 см.

## **Заключение**

Применение ионообменного материала с привитыми селективными свойствами эффективно, как для процессов сорбции и ионообменного поглощения, так и изотопного обогащения, поэтому результаты могут быть использованы в различных областях, где требуется разделение, глубокая очистка и селективное извлечение ценных компонентов из технологических растворов, а также изотопное обогащение на селективном ионообменном материале.

**Приложение А**  
(рекомендованное)

**Ion-exchange processes on solid-phase**

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM5A	Нгуен Ань Куан		

Консультант кафедры Технической физики:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Новоселов И.Ю.			

Консультант – лингвист кафедре ИЯ ФТИ:

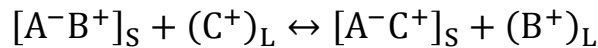
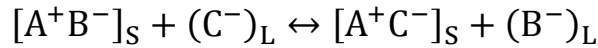
Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Ермакова Я.В.			

## 1. Sorption

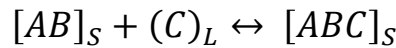
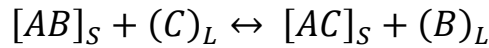
Sorption is a physical and chemical process by which one substance becomes attached to another; a fluid penetrates is dissolved by a liquid or solid

There are three types of sorbent interactions with the released substance:

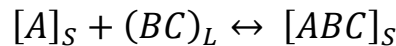
- Ion-exchange



- Donor-acceptor interaction with the formation of complex compounds



- Molecular Adsorption



The ion-exchange mechanism is the stoichiometric replacement of ions in the solid phase by ions from the solution. The donor-acceptor's absorption interaction acts as a polymer ligand. The functional groups of the sorbent enter the inner sphere of the complex compounds formed by the sorbed substance.

The molecular adsorption mechanism assumes all kinds of intermolecular interactions that are not related to the formation of a chemical bond between sorbate molecules and sorbent functional groups.

The main characteristics of sorption processes, as well as extraction processes, are distribution coefficients and selectivity coefficients. The expression for the distribution coefficients does not depend on whether the substance is absorbed in the bulk or on the surface of the solid phase:

$$K_D = \frac{q_i^T}{(Q^T c_H)} \quad (1)$$

Here  $q_i^T$  - Amount of absorbed substance in the solid phase

$Q^T$  - Amount of solid phase

$c_H$  - Concentration of substance in the liquid phase

Ion-exchange materials by ion-exchange, a specific expression acquires the concept of sorbent capacity in relation to the released substances. Capacity of cation-exchange in soil science is the exchangeable cations number for weight of dry form, that is, the soil is capable of holding, at a given pH value, and available for ion-exchange with the soil solution cation-exchange capacity is used as a measure of soil fertility, nutrient retention capacity, and the capacity to protect groundwater from cation contamination. It is expressed as milliequivalent of hydrogen per 100 g of soil dry (meq / 100g), or centi-mol per kg (cmol / kg). The numeric values are the same in any system of units.

Clay and humic substances. The holding capacity of clay varies with the type of clay. Humus has a cation-exchange capacity that is two to three times that of the best clay.

One means for increase the cation-exchange capacity of the soil is to enhance the formation of humus.

Usually, the higher the cation-exchange capacity, the higher the fertility of that soil.

#### *Calculation of cation-exchange capacity*

The cation-exchange capacity is the number of positive charges (cations) that a representative sample of soil can hold. It is usually described as the number of hydrogen ions ( $H^+$ ) necessary to fill the soil with 100 grams of dry soil. Alternatively, an equivalent amount of another cation ( $Al^{3+}$  or  $Ca^{2+}$ ) can be used in the measure. In the soil science, an equivalent to the number of charges in terms of a given number of hydrogen ions. As hydrogen ions have only one positive charge ( $H^+$ ), this makes calculations relatively simple. An equivalent of  $Al^{3+}$  that could be maintained would amount to one third of many ions, and  $Ca^{2+}$  would have half as many ions.

Translation from meq/100g to an applicable unit, for instance lbs / acre of available nutrients, can be calculated, but must consider the atomic weight, the ion's valence, and using a reasonable estimate of the soil depth and density. Mengel gives the following correspondence for 1 meq / 100g;

Calcium, 400 lb / acre

Magnesium, 240 lb / acre

Potassium, 780 lb / acre

Ammonium, 360 lb / acre

## **2. Ion-exchangers**

Ion-exchange is an exchange of ions between two electrolytes, and also between an electrolyte solution and a complex. In most cases, the term is used to denote the processes of purification, separation, and decontamination of aqueous and other ion-containing solutions with solid polymeric or mineralic ion-exchangers.

Ion-exchangers: resins (functionalized porous or gel polymer), zeolites, montmorillonite, clay, and soil humus. Ion-exchangers are either cation-exchangers that exchange positively charged ions (cations) or anion-exchangers that exchange negatively charged ions (anions). There are also amphoteric exchangers that are able to exchange both cations and anions simultaneously. However, the simultaneous exchange of cations and anions can be more efficiently performed in mixed beds that contain a mixture of anion and cation-exchange resins.

Ion-exchanges can be unselective or have binding preferences for certain ions or classes of ions. This can be dependent on the size of the ions, their charge, or their structure. Typical examples of ions that can bind to ion-exchangers are:

- $\text{H}^+$  (proton) and  $\text{OH}^-$  (hydroxide)
- Single-charged monatomic ions like  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Cl}^-$
- Double-charged monatomic ions like  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$

- Polyatomic inorganic ions like  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$
- Organic bases, usually molecules containing the amine functional group -  $\text{NR}_2\text{H}^+$
- Organic acids, often molecules containing -  $\text{COO}^-$  (carboxylic acid) functional groups
- Biomolecules that can be ionized: amino acids, peptides, proteins, etc.

Along with absorption and adsorption, ion-exchange is a form of sorption.

Ion-exchange is a reversible process and the ion-exchanger can be regenerated or loaded with desirable ions by washing with an excess of these ions.

### **a. Applications**

Ion-exchange is widely used in the food & beverage, hydrometallurgy, metals finishing, chemical & petrochemical, pharmaceutical, sugar & sweeteners, ground & potable water, nuclear, softening & industrial water, semiconductor, power, and a host of other industries.

A typical example of application is preparation of high purity water for power engineering, electronic and nuclear industries; i.e. polymeric or mineralic insoluble ion-exchangers are widely used for water softening, water purification, water decontamination, etc.

Ion-exchange is a method widely used in household (laundry detergents and water filters) to produce soft water. This is accomplished by exchanging calcium  $\text{Ca}^{2+}$  and magnesium  $\text{Mg}^{2+}$  cations against  $\text{Na}^+$  or  $\text{H}^+$  cations (see water softening). Another application for ion-exchange in domestic water treatment is the removal of nitrate and natural organic matter.

Industrial and analytical ion-exchange chromatography is another area to be mentioned. Ion-exchange chromatography is a chromatographical method that is widely used for chemical analysis and separation of ions. For example,

in biochemistry it is widely used to separate charged molecules such as proteins. An important area of the application is extraction and purification of biologically produced substances such as proteins (amino acids) and DNA/RNA.

Ion-exchange processes are used to separate and purify metals, including separating uranium from plutonium and other actinides, including thorium, and lanthanum, neodymium, ytterbium, samarium, utetium, from each other and the other lanthanides. There are two series of rare earth metals, the lanthanides and the actinides, both of whose families all have very similar chemical and physical properties. Using methods developed by Frank Spedding in the 1940s, ion-exchange used to be the only practical way to separate them in large quantities, until the advent of solvent extraction techniques that can be scaled up enormously.

A very important case is the PUREX process (plutonium-uranium extraction process), which is used to separate the plutonium and the uranium from the spent fuel products from a nuclear reactor, and to be able to dispose of the waste products. Then, the plutonium and uranium are available for making nuclear-energy materials, such as new reactor fuel and nuclear weapons.

The ion-exchange process is also used to separate other sets of very similar chemical elements, such as zirconium and hafnium, which is also very important for the nuclear industry. Zirconium is practically transparent to free neutrons, used in building reactors, but hafnium is a very strong absorber of neutrons, used in reactor control rods.

Ion-exchangers are used in nuclear reprocessing and the treatment of radioactive waste.

Ion-exchange resins in the form of thin membranes are used in chloralkali process, fuel cells and vanadium redox batteries.

Ion-exchange can also be used to remove hardness from water by exchanging calcium and magnesium ions for sodium ions in an ion-exchange column. Liquid (aqueous) phase ion-exchange desalination has been demonstrated.<sup>[2]</sup> In this technique anions and cations in salt water are exchanged



for carbonate anions and calcium cations respectively using electrophoresis. Calcium and carbonate ions then react to form calcium carbonate, which then precipitates leaving behind fresh water. The desalination occurs at ambient temperature and pressure and requires no membranes or solid ion-exchangers. Theoretical energy efficiency of this method is on par with electrodialysis and reverse osmosis.

## **b. Other applications**

In soil science, cation-exchange capacity is the ion-exchange capacity of soil for positively charged ions. Soils can be considered as natural weak cation-exchangers.

In pollution remediation and geotechnical engineering, ion-exchange capacity determines the swelling capacity of swelling or Expansive clay such as Montmorillonite, which can be used to "capture" pollutants and charged ions.

In planar waveguide manufacturing, ion-exchange is used to create the guiding layer of higher index of refraction.

Dealkalization, removal of alkali ions from a glass surface.

Chemically strengthened glass, produced by exchanging  $K^+$  for  $Na^+$  on surfaces of soda glass using  $KNO_3$  melts.

## **c. Regeneration wastewater**

Ion-exchange systems are containers of ion-exchanger operated on a cyclic basis. Flows of water through the resin container until the ion-exchanger is considered exhausted when water leaving the ion-exchanger contains more than the desired maximum concentration of the ions being removed. Ion-exchanger is then by sequentially backwashing the ion-exchanger bed to remove accumulated solids, flushing removed ions from the ion-exchanger with a concentrated solution of replacement ions, and rinsing the flushing solution from the resin. Production of

backwash, flushing, and rinsing wastewater during regeneration of ion-exchange media limits the usefulness of ion-exchange for wastewater treatment.

Softeners of water are regenerated with brine containing ten percent sodium chloride. Aside from the soluble chloride salts of divalent cations removed from the softened water, softener regeneration wastewater contains the unused fifty to seventy percent of the sodium chloride regeneration flushing brine required to reverse ion-exchanger equilibria. Deionizing ion-exchanger regeneration with sulfuric acid and sodium hydroxide is approximately 12 ÷ 15 % efficient. The waste water after deionization contains all the removed ions plus 2.5 to 5 times their equivalent concentration as sodium sulfate.

### **3. Organic ion-exchangers**

An ion-exchanger generally is a solid, insoluble material that contains groups which ionize in aqueous medium. Organic ion-exchangers are three-dimensional covalent networks that contain exchangeable ions associated with fixed acid or basic groups. The term «ion-exchanger» is used to describe organic ion-exchangers. The ion-exchangers that have fixed acid groups and carry exchangeable cations (usually  $H^+$  or  $Na^+$ ) are cation-exchangers described as in the H form and Na form, respectively. Those with fixed base groups and exchangeable anions ( $OH^-$  or  $Cl^-$ ) are anion-exchangers in the OH form and Cl form, respectively. In the accepted terminology, the three dimensional network with the fixed groups is called the matrix or framework and exchangeable ions of opposite sign, which neutralize the fixed ionic groups, are the counter-ions that are responsible for the ion-exchange process. Co-ions are mobile ions having the same sign as the fixed charges of the matrix. In fact, organic ion-exchangers are crosslinked polyelectrolytes. Thus, a cation-exchanger is an anionic polyelectrolyte while an anion-exchanger can be regarded as a cationic polyelectrolyte.

#### 4. Inorganic ion-exchangers

In the first part of this chapter, the origins of ion-exchange in inorganic materials are discussed in relation to the structure of the exchanger. Thereafter, the various types of inorganic ion-exchangers are introduced and categorized according to their ion-exchange properties. Descriptions of particular materials follow, with special emphasis on some structure-specific and composition-specific ion-exchange properties. The materials which are discussed include zeolites and zeolite-like materials, clays and other layered materials, zirconium phosphates, heteropolyoxometalates and hydrous oxides.

For the purposes of this chapter, ion-exchange interactions will be defined as those involving the interchange of positively or negatively charged species (atomic or molecular) at the ion-exchange site.

There are 2 types of chemical species which constitute the vast majority of ion-exchange sites in inorganic materials:

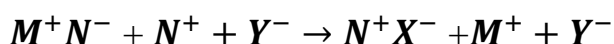
- structure-terminating, covalently bonded groups such as  $-OH$
- charge-compensating groups, electrostatically associated with, and not covalently bonded to, a charged moiety

#### 5. Ion-exchange kinetics

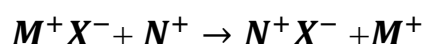
- Ion-exchange is a chemical reaction in which free mobile ions of a solid, the ion-exchanger, are exchanged for different ions of similar charge in solution. The exchanger must have an open network structure, either organic or inorganic, which carries the ions and which allows ions to pass through it.
- An ion-exchanger is a water-insoluble substance which can exchange some of its ions for similarly charged ions contained in a medium with which it is in contact; this definition is all embracing. Referring to a “substance” rather than a compound includes many exchangers—some of them are natural products which do not have a well defined composition. The term “medium” acknowledges that ion-exchange can take place in solution both aqueous and

nonaqueous, in molten salts, or even in contact with vapours. The definition is not limited to solids, since some organic solvents which are immiscible with water can extract ions from aqueous solution by an ion-exchange mechanism.

- The definition also indicates something about the process of ion-exchange. Basically it consists of contact between the exchanger and the medium in which the exchange takes place. These are usually a solid ion-exchanger and an aqueous solution. The fact that ions are exchanged implies that the exchanger must be ionized, but only one of the ions in the exchanger is soluble. That ion can exchange, while the other, being insoluble, cannot do so.
- If we represent the ion-exchanger as  $M^+X^-$  to show that it is ionized— $M^+$  being the soluble ion and imagine it placed in a solution of the salt  $NY$ , which ionizes to give the ions  $N^+$  and  $Y^-$ , the exchange reaction can be written as follows:



This resembles a simple displacement reaction between two salts  $MX$  and  $NY$ . Since the ion  $Y^-$  takes no part in the reaction it can be omitted from both sides of the equation, which then simplifies to



In this example cations are exchanged, similarly an analogous equation can be written for an ion-exchange when the insoluble ion in the exchanger is the anion. There is no strict difference between ion-exchange resin and chelating resins because some polymers can act as chelating or nonchelating substance depending on the chemical environment. Ion-exchange resembles sorption because both are surface phenomenon, and in both cases a solid takes up a dissolved species. The characteristic difference between these two phenomena is in stoichiometric nature of ion-exchange

## **6. Ion-exchange equilibrium**

There are number of liquid processes waste streams at the chemical processing, nuclear power plants, nuclear fuel reprocessing plants and nuclear research centers that requires treatment for removal of various contaminants. One of the most common treatment methods for such aqueous streams is the use of ion-exchange, which is a well-developed technique that has been used for many years in the chemical industry well as nuclear industries. While designing an ion-exchange liquid waste processing system it is desirable to have an adequate knowledge of the distribution coefficient values and the selectivity behaviour of ion-exchange resin towards different ions present in liquid waste. The selected ion exchange materials should be compatible with the chemical nature of the waste, also the type and concentration of available ionic species and operating parameters, such as temperature. The works that were carried out by the researchers earlier were aimed at studying the properties of ion-exchange resins, obtaining the thermodynamic characteristics of univalent and heterovalent ion-exchange systems. Previously developed theories explaining the equilibrium of ion exchange between the phase of the resin and the solution. The researchers studied the equilibrium, the relatively wide range and composition of the phase of both the solution and the resin. There have been attempts to study the equilibrium of cation exchange systems. Unfortunately, there were very few studies on the effect of temperature on anion exchange systems and for calculating the thermodynamic equilibrium constants. Therefore in the present investigation attempts were made to study the thermodynamics of uni-univalent anion-exchange equilibrium, the results of which will be of considerable use in explaining the selectivity of ion-exchanger for various univalent ions in solution.